JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

O. WALLACH, C. GRAEBE, TH. ZINCKE,
R. WILLSTÄTTER UND W. WISLICENUS.

BAND 424.

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1921.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 424. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Mitteilungen aus dem organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.

Studien in der Thiophenreihe.

X. Steinkopf, Wilhelm, und Ilse Schubart, Über Darstellung und Reduktion von Thienylketonen . . 1

XI. Steinkopf, Wilhelm, Über Thiophen-Quecksilberverbindungen 23

XII. Steinkopf, Wilhelm, und Annemarie Otto, Über die Chlorierung und Bromierung von Thiophen mit Acetchlor- bzw. -bromamid 61

Mitteilungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu München.

Wieland, Heinrich, Über Additionsreaktionen mit nitrosen Gasen 71

I. Wieland, Heinrich, und Ewald Blümich, Die Anlagerung von N_2O_3 und N_2O_4 an ungesättigte Verbindungen 75

II. Wieland, Heinrich, und Fritz Reindel, Über das Nitrosit des Terpinens 92

III. Wieland, Heinrich, und Ewald Blümich, Über die Anlagerung der höheren Stickstoffoxyde an die dreifache Kohlenstoffbindung 100

IV. Wieland, Heinrich, Zur Konstitution der Furoxane (Glyoximperoxyde) 107

Digitized by Google

Zweites Heft.

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors.

Über die Pinabietinsäure, eine einheitliche Harzsäure.

I. Aschan, Ossian, Vorkommen und Reindarstellung der Säure 117

II. Aschan, Ossian, und K. E. Ekholm, Molekulargewicht, sowie das Drehungsvermögen der Pinabietinsäure 133

III. Virtanen, Artturi I., Die Konstitution der Pinabietinsäure 150

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.

Über die Isomerie der Formylphenylessigester.

IV. Wislicenus, Wilhelm, und Robert v. Schrötter, Alkylierung des Formylphenylessigesters 215

Drittes Heft.

Mitteilungen aus dem analytisch-chemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums Zürich.

I. Bamberger, Eugen, Arylhydroxylamine und Arylazide — eine Parallele 233

II. Bamberger, Eugen, Das Verhalten der Arylhydroxylamine gegen Halogenwasserstoffsäuren . . . 297

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

424. Band.

[Mitteilungen aus dem organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.]

Studien in der Thiophenreihe.[1]

(Eingelaufen am 31. Juli 1920.)

X. Über Darstellung und Reduktion von Thienylketonen;

von *Wilhelm Steinkopf* und *Ilse Schubart.*

Vor 4 Jahren hat der eine von uns gefunden[2]), daß die durch H. Lecher[3]) bekannt gewordene Bildung von Ketonen aus Kohlenwasserstoffen und Säurechloriden bei Gegenwart von wenig Phosphorpentoxyd, die in der Benzolreihe erst bei Temperaturen von 180—200° verläuft, in der Thiophenreihe schon bei der Siedetemperatur des Thiophens mit befriedigenden Ausbeuten durchführbar ist, so daß sie hier als bequeme Darstellungsmethode verwendet werden kann. Gleichzeitig wurde am Beispiel des Essigsäureanhydrids gezeigt, daß Säureanhydride der gleichen Reaktion fähig sind, und es wurde die Theorie aufgestellt und, wenn auch nicht bewiesen, so doch wahrscheinlich gemacht, daß die katalytische Wirkungsweise des Phosphorpentoxyds auf der intermediären Bildung gemischter Säureanhydride der Metaphosphorsäure und der entsprechenden organischen

[1]) 7.—9. Mitteilung: diese Annalen 413, 310 (1916).
[2]) W. Steinkopf, diese Annalen 413, 343 (1916).
[3]) H. Lecher, Ber. d. d. chem. Ges. 46, 2664 (1913).

Digitized by Google

Säure, im Falle des Essigsäureanhydrids z. B. des Essigmetaphosphorsäureanhydrids, beruht, das mit dem Thiophen (oder dem Kohlenwasserstoff) unter Bildung des betreffenden Ketons und der Metaphosphorsäure reagiert, die ihrerseits mit einem zweiten Molekül des gemischten Säureanhydrids unter Rückbildung von Phosphorpentoxyd und Bildung der entsprechenden organischen Säure in Reaktion tritt:

$$P_2O_5 + (CH_3CO)_2O = 2O_2P.O.COCH_3;$$
$$O_2P.O.COCH_3 + C_4H_4S = C_4H_3S.COCH_3 + HPO_3;$$
$$HPO_3 + O_2P.O.COCH_3 = P_2O_5 + CH_3COOH.$$

Für diese Annahme erblicken wir einen weiteren Indizienbeweis in der aufgefundenen Tatsache, daß sich Phosphorsäureanhydrid in geschmolzenem Benzoesäureanhydrid unter Selbsterwärmung in erheblicher Menge auflöst. Es gelingt, ein Mol in einem Mole zu lösen; dabei entsteht eine in der Wärme hochviscose, mehr oder weniger dunkel gefärbte Masse, die beim Erkalten glasig durchscheinend und fest wird. Eine Reinigung durch Krystallisation oder Umlösen gelang nicht. Daher wurde auf eine Analyse verzichtet, da dieselbe selbstverständlich die Werte der zusammengegebenen Komponenten hätte ergeben müssen. Indessen ist es wohl so gut wie sicher, daß in der glasigen Masse das *Benzoesäure-metaphosphorsäureanhydrid* als erster Vertreter solcher gemischter Anhydride der Metaphosphorsäure mit einer organischen Säure vorliegt.[1])

Die Reaktion zwischen Thiophen, Säureanhydriden bzw. -chloriden ist dann in verschiedenen Richtungen ausgebaut worden. Zunächst wurde versucht, die Ausbeute bei der früher beschriebenen Darstellung des 2-Acetothienons durch Veränderung der Versuchsbedingungen zu erhöhen; dies gelang aber weder durch Herauf-

[1]) Pictet [Ber. d. d. chem. Ges. 36, 2215 (1903)], will zwar beim P_2O_5 solche Anhydridbildung beobachtet haben, hat aber keinen Vertreter dieser Körperklasse beschrieben.

Digitized by Google

setzen der Zeit, noch der Temperatur oder der Menge des Katalysators; auch Erhitzen unter Druck führte nicht zum Ziele. Dabei wurde übrigens die Beobachtung gemacht, daß die bei der Reaktion entstehenden, dunkeln, festen Massen nach ihrer Isolierung nicht mehr oder nur noch in ganz geringem Maße katalytisch zu wirken vermögen, daß also hier der Katalysator offenbar durch eine teilweise Verharzung des Thiophens vergiftet wird, während er beim Arbeiten mit Naphthalin nach Lecher (a. a. O.) seine Wirksamkeit durchaus beibehält.

Des Weiteren wurde am Beispiel des Benzoesäureanhydrids der Beweis erbracht, daß auch *aromatische* Säureanhydride unter dem Einfluß des Phosphorpentoxyds mit Thiophen unter Ketonbildung zu reagieren vermögen. Die Ausbeute an *Phenyl-2-thienylketon* war dabei infolge von Schmierenbildung nur mäßig.

Dargestellt wurden ferner mit den entsprechenden Chloriden das schon früher mit Hilfe von Aluminiumchlorid gewonnene *2-Propiothienon* (mit etwa 42 Proz. Ausbeute), das *2-Isovalerothienon* (mit etwa 63 Proz. Ausbeute) und das ebenfalls bekannte *o-Tolyl-2-thienylketon* (mit etwa 52 Proz. Ausbeute). Mit Hilfe des Buttersäureanhydrids wurde das *2-Butyrothienon* mit wesentlich geringerer Ausbeute gewonnen.

Propio-, Butyro- und Isovalerothienon wurden durch die Darstellung einiger Abkömmlinge näher gekennzeichnet. Vom Propiothienon wurden das Semicarbazon und das Amidoguanidinpikrat, vom Butyrothienon das Oxim und Semicarbazon, vom Isovalerothienon die Amidoguanidinverbindung, das Semicarbazon und das Oxim dargestellt.

Daß auch Thiophenhomologe mit Säurechloriden unter dem katalytischen Einfluß von Phosphorpentoxyd zu reagieren vermögen, wurde, zunächst für solche mit nicht völlig besetzten α-Stellungen, am *2-Thiotolen* und *2-n-Propylthiophen* bewiesen. Das erstere lieferte dabei mit Acetylchlorid das schon bekannte *5-Methyl-2-aceto-*

Digitized by Google

thienon, dessen Identität durch den bei 231—233° liegenden Siedepunkt (angegeben zu 232—233°) und den bei 27—28° liegenden Schmelzpunkt (angegeben zu 25°)[1]) bewiesen wurde. Das neu dargestellte Semicarbazon eignet sich besonders gut zu seinem Nachweis.

2-Propylthiophen gab analog mit Acetylchlorid und Phosphorpentoxyd das ebenfalls bekannte *5-Propyl-2-acetothienon*, das bei 11 mm Druck bei 125—126° siedete und durch den Schmelzpunkt seines Oxims (gefunden = 57°, angegeben = 55°)[2]) charakterisiert wurde. Die Ausbeute betrug in beiden Fällen nur 32 Proz. der Theorie; es konnten jedoch aus Mangel an Ausgangsprodukt keine Versuche angestellt werden, um die Ausbeute zu verbessern, was sicher möglich sein wird.

Daß aber auch Thiophenderivate mit besetzten α-Stellungen unter analogen Bedingungen mit Säurechloriden reagieren, konnte am Beispiel des 2,5-Thioxens gezeigt werden, das mit Acetylchlorid *2,5-Dimethyl-3-acetothienon* lieferte. Daraus geht hervor, daß die β-Wasserstoffatome im Thiophen, wenigstens bei der Phosphorpentoxyd-säurechlorid-reaktion, reaktionsfähiger sind als die Wasserstoffatome im Benzolkern. Indessen verlief die Reaktion hier doch sehr viel langsamer, was einmal an der mäßigen Ausbeute, sodann aber auch daran ersichtlich war, daß das Reaktionsgemisch lange Zeit fast völlig farblos blieb, während es sich bei Thiophenen mit freien α-Stellungen stets sehr rasch dunkel färbte.

Nach den Versuchen von Lecher[3]) reagiert Benzol mit Säurechloriden und Phosphorpentoxyd nur unter Druck bei hoher Temperatur. Toluol gibt zwar, wie wir fanden, beim Erwärmen mit Acetylchlorid und Phosphorpentoxyd eine Chlorwasserstoffentwicklung, die aber sehr bald nachläßt und dann auch bei stärkerem Erhitzen nicht wieder eintritt. Läßt man aber abkühlen und er-

[1]) V. Meyer, Die Thiophengruppe, S. 157.
[2]) Ebenda, S. 159 u. 160.
[3]) H. Lecher, a. a. O.

Digitized by Google

wärmt dann wieder, so tritt wieder eine, wenn auch nicht lebhafte, so doch deutliche Chlorwasserstoffentwicklung ein, die wiederum bald nachläßt, ein Spiel, das man stundenlang beliebig oft wiederholen kann und bei dem es den Anschein erweckt, als ob der Katalysator sich beim Abkühlen stets wieder erholen würde. Gleichwohl tritt dabei praktisch keine Ketonbildung zwischen Toluol und Acetylchlorid, sondern offenbar lediglich eine Zersetzung des Acetylchlorids ein (daß Acetylchlorid allein mit Phosphorpentoxyd unter Chlorwasserstoffabspaltung reagiert, konnte ja schon früher gezeigt werden); beim Aufarbeiten hinterbleiben von 50 g angewandtem Toluol nur etwa 0,4 g über 112° siedende Teile, die offenbar zum größten Teile auch noch aus unverändertem Toluol bestehen, daneben aber geringen Ketongeruch aufweisen. Die Mengen desselben sind indessen so klein, daß ein Semicarbazon daraus nicht gewonnen werden konnte. Vielleicht haben dabei lediglich die außerordentlich geringen Mengen Thiotolen, die stets im käuflichen Toluol enthalten sind, unter Ketonbildung reagiert.

Nach diesen Versuchen lag die Möglichkeit vor, durch die Phosphorpentoxyd-ketonreaktion Thiophene im Gemisch mit Benzolen nachzuweisen. Während aber, wie schon gesagt, 2-Thiotolen mit Phosphorpentoxyd und Acetylchlorid unter sehr kräftiger, stundenlang anhaltender Chlorwasserstoffentwicklung reagiert, verhält sich ein Gemisch von gleichen Teilen 2-Thiotolen und Toluol äußerlich ganz gleich wie Toluol allein, d. h. nach kurzer Gasentwicklung hört diese auf, um nach dem Erkalten beim erneuten Erwärmen immer wieder frisch einzusetzen. Indessen tritt dabei, wenn man das Spiel oft und lang genug wiederholt, tatsächlich, wenn auch mit recht mäßiger Ausbeute, Bildung von *5-Methyl-2-acetothienon* ein; daß nicht etwa nebenbei Tolylmethylketon gebildet wurde, zeigte einwandfrei das daraus hergestellte Semicarbazon, das schon im ungereinigten Zustande Schmelz-

Digitized by Google

punkt und Mischschmelzpunkt des reinen Semicarbazons aufwies. Der Versuch lehrt, daß ein, wenn auch nicht quantitativer Nachweis von Thiophenen in Benzolen grundsätzlich möglich ist, und da die Gefahr einer gleichzeitigen Bildung von Ketonen der Benzolreihe wenigstens für die tiefer siedenden Homologen ausgeschlossen ist, so erscheint die Methode vielleicht geeigneter und sicherer als diejenige von Scheibler[1]), der bei der Prüfung eines bituminösen Teeröls auf Thiophenhomologe Aluminiumchlorid als Katalysator und Acetylchlorid in nicht ausreichender Menge verwandte und bei niedriger Temperatur arbeitete, um die Bildung von Ketonen der Benzolreihe zu vermeiden.

Alle bisher bekannten Methoden zur Darstellung von Thiophenhomologen, so z. B. die Fittigsche oder Friedel-Craftsche Synthese[2]), Einwirkung von Phosphorsulfiden auf 1,4-Diketone[3]), von Schwefel auf Äthylenverbindungen, wie Zimtsäure oder Styrol[4]), von Butadienen auf heißen Pyrit[5]) usw. leiden mehr oder weniger an Umständlichkeit, ungenügenden Ausbeuten oder zu großer Kostbarkeit der Ausgangsmaterialien. Und doch hat die Darstellung der Thiophenhomologen heute ein erhöhtes Interesse, da es nach den Untersuchungen Scheiblers[6]) wahrscheinlich ist, daß die therapeutische Wirkung roher Steinöle (Ichthyolöle) und der daraus durch Sulfurierung erhaltenen Präparate auf der Anwesenheit von Thiophenkörpern beruht.

Da nach den vorliegenden Untersuchungen bei der Phosphorpentoxyd-keton-reaktion die Zwischenbildung ge-

[1]) H. Scheibler, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 1818 (1916).

[2]) z. B. V. Meyer und Kreis, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 1562 (1884).

[3]) z. B. Paal, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2251 (1885); Kues und Paal, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 556, 3142 (1886); Zelinsky, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1835 (1888).

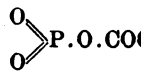
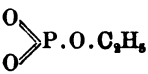
[4]) Baumann und Fromm, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 891 (1895).

[5]) Steinkopf, diese Annalen 403, 11 (1916).

[6]) H. Scheibler, Arch. d. Pharm. 258, 84 (1920).

Digitized by Google

mischter Säureanhydride der Metaphosphorsäure und der entsprechenden organischen Säuren vom Typus I angenommen werden muß, schien es nicht ganz ausgeschlossen, daß der von Langheld[1]) dargestellte, ganz analog gebaute Metaphosphorsäureäthylester der Form II,

(I)  ; (II) 

dessen Darstellung aus Äther und Phosphorpentoxyd übrigens durch Zugabe von Chloroform außerordentlich beschleunigt werden konnte, wenigstens bei energischen Bedingungen mit Thiophen im Sinne der Gleichung

$$C_4H_4S + O_3POC_2H_5 = C_4H_3S.C_2H_5 + HPO_3$$

unter Bildung von Äthylthiophen reagieren könnte. Damit wäre eine bequeme Methode wenigstens zur Äthylierung von Thiophen und wahrscheinlich auch seiner Homologen gegeben gewesen. Indessen ließ sich die Reaktion weder durch Erhitzen auf dem Wasserbade noch im Rohr auf 150° verwirklichen. Es wurden dabei zwar geringe Mengen bis über 200° siedende Produkte erhalten, die aber völlig inkonstant siedeten.

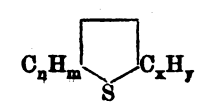
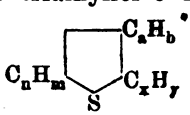
Da nun die verschiedensten Thienylketone recht leicht und mit guten Ausbeuten herstellbare Körper sind, haben wir versucht, das elegante Verfahren von Erik Clemmensen[2]) — Reduktion der Carbonylgruppe zur Methylengruppe mit Hilfe von amalgamiertem Zink —, das in der Benzol- und Methanreihe zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Aldehyden oder Ketonen sowie von Phenolen aus Oxyketonen sich vorzüglich bewährt hat, auf die Thienylketone zu übertragen, und zwar haben wir bisher 2-Acetothienon, 2-Propiothienon, 2-Isovalerothienon, Phenyl-2-thienylketon und o-Tolyl-2-thienylketon reduziert. Dabei erhielten wir auch in der Tat

[1]) Langheld, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1858 (1910); **44**, 2080 (1911).

[2]) Clemmensen, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1837 (1913); **47**, 51, 681 (1914).

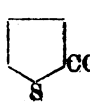
Digitized by Google

die entsprechenden Methylenverbindungen, von denen übrigens das *2-Isoamylthiophen* sowie das *o-Tolyl-2-thienylmethan* bisher nicht bekannt waren. Die Ausbeuten betrugen aber im allgemeinen nur etwa 30 Proz. der Theorie, und zwar, weil auch bei vorsichtigem Arbeiten — Erhitzen zum Sieden mußte unbedingt vermieden werden, bei zu tiefer Temperatur tritt aber die gewünschte Reaktion nicht ein — eine teilweise Zersetzung des Ketons unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von hochsiedenden, noch nicht näher untersuchten Produkten sich nicht vermeiden ließ. Trotzdem scheint in der Reaktion ein Weg gegeben zu sein, um eine Reihe bisher schwer oder gar nicht zugänglicher Thiophenhomologer darzustellen. So sollen besonders weitere Dialkylthiophene der Form (III) durch Reduktion alkylierter Ketone gewonnen werden, Körper, von denen die einfachsten Vertreter noch gar nicht bekannt sind, oder, wie z. B. das Methyloctylthiophen aus Jodthiotolen und Octylbromid[1]) nur unter gleichzeitiger Bildung von viel Dioctyl erhalten wurden. Auch trialkylierte Thio-

(III)  ; (IV) 

phenhomologe der Form (IV) sollen darzustellen versucht werden.

Versuche.

2-Propiothienon,  .

92 g über Natrium destilliertes Thiophen, 100 g Propionylchlorid und 2,8 Phosphorpentoxyd wurden im Ölbade unter Rückfluß erhitzt. Schon bei etwa 100° (Bad) lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung. In dem Maße, wie diese nachließ, wurde die Temperatur im Laufe von 10—12 Stunden bis auf 210° gesteigert, bis die Chlor-

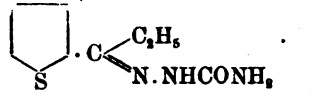
[1]) V. Meyer, a. a. O. S. 58.

Digitized by Google

wasserstoffentwicklung praktisch ganz aufgehört hatte. Es wurde in verdünnte Sodalösung gegossen und mit Wasserdampf destilliert; das Destillat wurde ausgeäthert, Äther getrocknet und verjagt und Rückstand im Vakuum fraktioniert. Dabei destillierte nach geringem Vorlauf das Keton sehr konstant bei 100—101° 11 mm Druck als schwach gelbliches, angenehm riechendes Öl über. Ausbeute: 65 g = 42,5 Proz. der Theorie.

0,1076 g gaben 0,2374 CO_2 und 0,0546 H_2O.

	Ber. für C_7H_8OS	Gef.
C	60,01	60,15
H	5,71	5,64

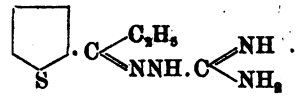
2-Propiothienonsemicarbazon, 

3,5 g Semicarbazidchlorhydrat und 4,5 g Natriumacetat in möglichst wenig Wasser, dazu 2 g Propiothienon in 20 ccm Alkohol. Am nächsten Tage von den ausgeschiedenen Nadeln abfiltrieren, mit Wasser waschen, trocknen und aus ziemlich viel Benzol umkrystallisieren. Glänzende, weiße Blättchen; Schmelzp. 167°, vorher Sintern.

0,0993 g gaben 18 ccm Stickgas bei 14° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{11}ON_3S$	Gef.
N	21,31	21,10

Ziemlich leicht löslich in kaltem Aceton, schwer löslich in Äther, auch in der Wärme; in Wasser in der Wärme leicht, in Benzol sehr leicht löslich, unlöslich in Benzin.

Amidoguanindinverbindung des 2-Propiothienons, 

Darstellung aus 2,5 g Amidoguanidinchlorhydrat und 3,5 g Propiothienon analog derjenigen der betreffenden Verbindung des 2-Acetothienons.[1]) Die ölig ausfallende Base wurde nicht fest. Sie wurde daher durch Lösen

[1]) Steinkopf und Jaffé, diese Annalen 413, 340 (1916).

Digitized by Google

in Alkohol und Ausfällen mit alkoholischer Pikrinsäurelösung als *Pikrat* ausgefällt. Nach dem Krystallisieren aus Alkohol gelbe Nadeln. Schmelzp. 215°.

0,0785 g gaben 15,6 ccm Stickgas bei 14° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{12}N_4S.C_6H_3O_7N_3$	Gef.
N	23,06	23,03

Aceton löst spielend, Alkohol in der Wärme leicht. Benzol, Toluol und Äther lösen auch in der Wärme schwer.

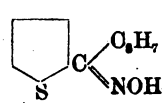
2-Butyrothienon, .

30 g über Natrium destilliertes Thiophen, 120 g Buttersäureanhydrid und 0,3—0,4 g Phosphorpentoxyd werden wie oben etwa 12 Stunden allmählich steigernd von 150—170° (Bad) erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit ziemlich viel Sodalösung $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß gekocht, mit Wasserdampf destilliert, das Destillat ausgeäthert und der getrocknete Ätherverdampfrückstand im Vakuum destilliert. Nach einem verhältnismäßig geringen Vorlauf geht die Hauptmenge bei 118—125° und 16 mm Druck über. Bei weitem das meiste siedet zwischen 118 und 121°. Ausbeute ziemlich mäßig.

I. 0,1282 g gaben 0,2943 CO_2 und 0,0775 H_2O.
II. 0,1632 g „ 0,3716 CO_2 „ 0,0921 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{10}OS$	Gef. I	Gef. II
C	62,34	62,63	62,10
H	6,49	6,76	6,31

Das Keton, eine Flüssigkeit mit schwach grüngelbem Stich, riecht schwach, nicht unangenehm, ätherartig.

2-Butyrothienonoxim,  .

2,3 g Hydroxylaminchlorhydrat und 4,3 g Natriumacetat in möglichst wenig Wasser. Dazu 5 g 2-Butyrothienon in Alkohol. 16 Stunden unter Rückfluß auf dem

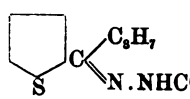
Digitized by Google

Wasserbade erhitzt. Beim Eingießen in Wasser hellbraunes Öl, das beim Kühlen mit Eis z. T. zu Krystallen erstarrt. Abpressen auf Ton und aus verdünntem Alkohol krystallisieren. Nadeln vom Schmelzp. 57°, vorher Sintern.

0,2147 g gaben 16,2 ccm Stickgas bei 18° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{11}ONS$	Gef.
N	8,28	8,50

In allen üblichen organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht löslich mit Ausnahme von Benzin, in dem es sich kalt schwer, warm spielend leicht löst. Wasser löst auch warm sehr schwer.

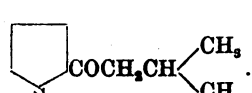
2-Butyrothienonsemicarbazon, 

3 g Butyrothienon in 20 ccm Alkohol und die gleichen Mengen Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat in 9 ccm Wasser beginnen sehr rasch, Krystalle abzuscheiden. Am nächsten Tage absaugen, mit Wasser waschen, trocknen und aus Benzol umkrystallisieren. Derbe Nadeln; Schmelzp. 176—176,5°, vorher Sintern. Die zuerst glänzenden Krystalle werden im Vakuumexsiccator matt, enthalten also offenbar zuerst Krystallbenzol, das leicht fortgeht.

0,1180 g gaben 20,6 ccm Stickgas bei 18° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{15}ON_3S$	Gef.
N	19,90	20,05

Essigester, Alkohol, Chloroform und Benzol lösen kalt wenig, Essigester warm leicht, die übrigen ziemlich leicht. Äther löst schwer, Wasser sehr schwer.

2-Isovalerothienon, 

40 g über Natrium destilliertes Thiophen, 60 g Isovalerylchlorid und 0,4—0,5 g Phosphorpentoxyd wie oben erhitzt. Bei 135—140° (Bad) sehr lebhafte Chlorwasser-

Digitized by Google

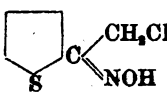
stoffabspaltung. Temperatur wird nach und nach bis auf 190—195° gesteigert. Im ganzen wird 8—10 Stunden erhitzt. Aufarbeitung wie beim Propiothienon. Bei der Vakuumdestillation geht außer einem sehr geringen Vorlauf fast das Ganze bei 130,5—135° und 22 mm Druck über. Ausbeute: 51 g = 63,7 Proz. der Theorie.

I. 0,1385 g gaben 0,3255 CO_2 und 0,0948 H_2O.
II. 0,1591 g „ 0,3704 CO_2 „ 0,1013 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{12}OS$	Gef. I	Gef. II
C	64,28	64,09	63,94
H	7,14	7,61	7,07

Das Keton ist eine fast farblose Flüssigkeit von angenehm esterartigem Geruche.

2-Isovalerothienonoxim,



Darstellung aus 2,5 g Hydroxylaminchlorhydrat, 4,7 g Natriumacetat und 5 g 2-Isovalerothienon analog dem Butyrothienonoxim, aber nur 8 Stunden kochen. Das durch Wasser abgeschiedene weiße Öl erstarrt bald beim Reiben mit einem Glasstab. Trocknen und aus Benzin umkrystallisieren. Schmelzp. 88°, vorher Sintern.

0,2045 g gaben 13,9 ccm Stickgas bei 15° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{13}ONS$	Gef.
N	7,65	7,84

Wasser löst schwer, Benzin nur in der Wärme leicht, die übrigen organischen Solventien lösen auch in der Kälte leicht.

Das *isomere Oxim* entstand, als bei dem Versuch zur Darstellung des Chloralisovalerothienonoxims 2 g des obigen Oxims und 1,9 g Chloral, in möglichst wenig Benzol kalt gelöst, unter Kühlung zusammengegeben und das Benzol im Schwimmexsiccator[1]) abgedunstet wurde.

[1]) Siehe dazu Steinkopf und Bohrmann, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1048 (1908).

Digitized by Google

Dabei resultierte eine stark nach Chloral riechende, krystalline Masse, die, auf Ton gepreßt und einige Zeit im Vakuum belassen, etwa 0,4 g eines Produktes gab, das bei 102° schmolz und den Analysenwert eines *Isovalerothienonoxims* gab.

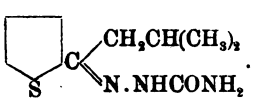
0,1048 g gaben 7,2 ccm Stickgas bei 18° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{13}ONS$	Gef.
N	7,65	7,82

Der Körper zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das isomere Oxim.

Wurde das Oxim geschmolzen und dann erstarren gelassen, so zeigte es bei erneutem Schmelzen wieder den Schmelzp. von 102°. Wurde aber das geschmolzene Oxim mit Spuren des tiefschmelzenden Isomeren versetzt, so zeigte es nach dem Erstarren dessen Schmelzp. von 89°.

Die Darstellung des hochschmelzenden Oxims gelang nur einmal. Bei allen weiteren, anscheinend unter ganz denselben Bedingungen angestellten Versuchen wurde stets das tiefschmelzende, stabile Oxim erhalten.

2-Isovalerothienonsemicarbazon, 

4 g Isovalerothienon in 20 ccm Alkohol und 4 g Semicarbazidchlorhydrat + 4 g Kaliumacetat in 12 g Wasser wurden etwa 1 Stunde bis zum Ausfallen einer größeren Menge festen Körpers geschüttelt, dann über Nacht stehen gelassen. Das dabei gebildete Haufwerk feiner Nädelchen wurde nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol krystallisiert. Weiße Nädelchen vom Schmelzp. 168—169°, vorher Sintern.

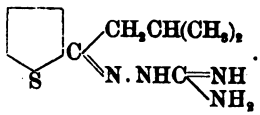
0,2007 g gaben 32,9 ccm Stickgas bei 14° und 737 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{15}ON_3S$	Gef.
N	18,57	18,60

In Chloroform, Aceton und Essigester schon kalt ziemlich löslich; Alkohol und Benzol lösen kalt schwer, warm leicht; Äther löst sehr schwer, Wasser nicht.

Digitized by Google

Amidoguanidinverbindung des 2-Isovalerothienons,



Darstellung aus 3 g Amidoguanidinchlorhydrat und 4 g Keton analog derjenigen des 2-Acetothienons.[1]) Da die ölig ausfallende Base nicht fest wurde, wurde sie nach dem Abtrennen im Scheidetrichter in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Pikrinsäurelösung das *Pikrat* gefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe Kryställchen vom Schmelzp. 212°, vorher Sintern. In Alkohol und Essigester schwer löslich in der Kälte, leicht bzw. ziemlich leicht in der Wärme. Äther und Benzol lösen auch warm recht schwer, Wasser nur sehr wenig.

0,1023 g gaben 20,0 ccm Stickgas bei 25° und 748 mm Druck.

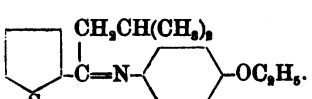
Ber. für $C_{10}H_{16}N_4S.C_6H_3O_7N_3$	Gef.
N 21,63	21,45

Die *freie Base* wird erhalten, indem das Pikrat so oft mit verdünnter Natronlauge verrieben wird, bis der dabei ungelöst bleibende Teil fast weiß und das Filtrat nur noch schwach gelblich ist. Umkrystallisieren aus Benzin. Schwach gelbliche Krystalle; Schmelzp. 98—99°, vorher Sintern. Schon in der Kälte leicht löslich in Alkohol und Benzol.

0,1000 g gaben 21,4 ccm Stickgas bei 15° und 748 mm Druck.

Ber. für $C_{10}H_{16}N_4S$	Gef.
N 25,00	24,68

2-Isovalerothienon-p-phenetidid,



Äquimolekulare Mengen 2-Isovalerothienon und p-Phenetidin wurden im offenen Gefäße im Ölbade 2 Stunden auf 190—200°, dann eine weitere Stunde auf 250 bis 260° erhitzt. Von dem dunkel gefärbten Reaktionsprodukt wurde ein Teil im Vakuum abdestilliert. Der Rück-

[1]) Steinkopf und Jaffé, diese Annalen 413, 340 (1916).

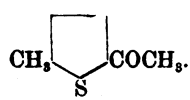
Digitized by Google

stand, ein dunkles, dickes Öl, wurde erst nach mehrtägigem Stehen fest. Nach dem Streichen auf Ton resultierte in geringer Ausbeute ein gelbbrauner Körper, der, aus verdünntem Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert, zuerst in Form einer öligen Emulsion ausfiel, die nach und nach zu gelbbraunen, glänzenden Krystallen erstarrte. Ausbeute aus 4 g Keton 0,7 g reiner Substanz. Eine Verbesserung der Ausbeute durch Variation der Reaktionsbedingungen gelang nicht. Schmelzp. 51—53°, vorher Sintern.

0,2052 g gaben 9 ccm Stickgas bei 17° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{21}ONS$	Gef.
N	4,88	4,98

Substanz ist in Wasser unlöslich, in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht, z. T. sehr leicht löslich.

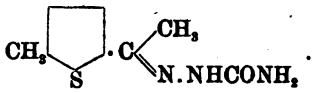
5-Methyl-2-acetothienon, 

15 g über Natrium destilliertes 2-Thiotolen, 13 g Acetylchlorid und 0,3 g Phosphorpentoxyd wie oben erhitzt. Schon bei 70—80° (Bad) beginnt lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung. Temperatur längere Zeit auf 90—100° gehalten, dann nach und nach bis auf 140° gesteigert. Im ganzen etwa 6 Stunden erhitzt. (Bei längerem Erhitzen würde wahrscheinlich die Ausbeute steigen; ein weiterer Versuch konnte wegen Mangels an Thiotolen nicht durchgeführt werden.) Aufarbeitung wie beim Propiothienon. Nach ziemlich erheblichem Vorlauf von unverändertem 2-Thiotolen geht fast das Ganze zwischen 228 und 234° über. Die Hauptmenge siedet konstant bei 231—232°. Ausbeute 7 g. Beim Abkühlen in Kältemischung erstarrt das Keton zu großen, weißen Krystallen, die bei 27—28° schmelzen. Angegebener Siedepunkt des 5-Methyl-2-acetothienons 232°, angegebener Schmelzp. = 25°.[1])

[1]) V. Meyer, Die Thiophengruppe, S. 157.

Digitized by Google

5-Methyl-2-acetothienon-semicarbazon,



2 g Semicarbazidchlorhydrat und 2,5 g Natriumacetat in möglichst wenig Wasser. Dazu 1 g Methylacetothienon und Alkohol bis zur klaren Lösung. Nach 24 Stunden absaugen, nach dem Trocknen aus Benzoesäureester umkrystallisieren und mit Äther waschen. Rein weißes Krystallpulver. Schmilzt unter Gasentwicklung bei 225°, vorher Sintern.

0,0648 g gaben 11,7 ccm Stickgas bei 17° und 751 mm Druck

	Ber. für $C_8H_{11}ON_3S$	Gef.
N	21,31	20,69

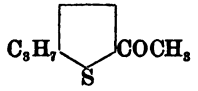
Eisessig löst heiß leicht, Benzoesäureester sehr leicht; kalt lösen beide schwer; Alkohol, Xylol und Chloroform lösen auch heiß schwer bzw. recht schwer, Aceton, Essigester, Benzol, Benzin, Äther und Wasser kaum.

Nachweis von 2-Thiotolen im Gemisch mit Toluol.

18 g eines 50prozentigen Gemisches von 2-Thiotolen und Toluol (beides über Natrium destilliert) wurden mit 9 g Acetylchlorid und 0,2 g Phosphorpentoxyd unter Rückfluß erhitzt. Schon bei 60° (Bad) begann lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung, hörte aber nach kurzer Zeit fast ganz auf und wurde auch bei weiterem Erhitzen bis auf 110° nicht lebhafter. Nach noch zweimaliger Zugabe von je 0,2 g Phosphorpentoxyd wiederholte sich jedesmal das gleiche Spiel. Es wurde nun stets, sobald die Entwicklung stark nachließ, erkalten gelassen und dann ohne weitere Pentoxydzugabe sehr langsam wieder erwärmt. Es wurde so jedesmal eine, wenn auch nicht besonders lebhafte, so doch mehrere Stunden andauernde Chlorwasserstoffentwicklung erhalten. Alles in allem wurde etwa 6—7 Stunden erhitzt und dann wie sonst aufgearbeitet, obwohl die Reaktion offenbar noch nicht zu Ende gegangen war. Nach dem

Digitized by Google

Verjagen des Äthers ging der weitaus größte Teil bei etwa 105—112° über (Toluol, eventuell im Gemisch mit Thiotolen). Dann stieg die Temperatur sehr rasch und der Rest siedete bei 220—227°. Menge = 2 g. Geruch ketonartig mit schwach stechendem Nebengeruch, wohl infolge geringer Zersetzung bei der Destillation. Beim Abkühlen große Krystalle, die bei 26—27° schmolzen. Hierdurch sowie durch den Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt des daraus hergestellten Semicarbazons, der zu 225° gefunden wurde, erwies sich der Körper als reines *5-Methyl-2-acetothienon.*

5-Propyl-2-acetothienon, 

10 g über Natrium destilliertes 2-Propylthiophen, 10 g Acetylchlorid und 0,2 g Phosphorpentoxyd wie oben erhitzt. Temperatur wurde von 85—90° im Laufe von etwa 9 Stunden bis auf 170° allmählich gesteigert. Die zuerst sehr lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung war dann nur noch sehr mäßig. Aufarbeitung wie beim Propiothienon. Um Zersetzungen zu vermeiden, wurde im Vakuum destilliert. Siedep. 123—126° (11 mm Druck). Die Hauptmenge geht bei 125—126° über. Ausbeute = 4,3 g = 32 Proz. der Theorie.[1]) Farbloses, angenehm fruchtartig riechendes Öl.

Das in üblicher Weise daraus gewonnene *Oxim* schmolz nach dem Umkrystallisieren aus einem Wasser-Alkoholgemisch bei 57° (angegeben zu 55°), vorher Sintern. In allen üblichen organischen Lösungsmitteln ist es spielend leicht löslich.

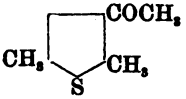
0,1244 g gaben 8,15 ccm Stickgas bei 18° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{13}ONS$	Gef.
N	7,65	7,39

[1]) Die Ausbeute wurde durch eine zu spät bemerkte Undichtigkeit bei der Dampfdestillation ziemlich beeinträchtigt.

Digitized by Google

2,5-Dimethyl-3-acetothienon,

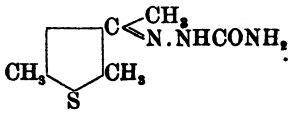


12 g über Natrium destilliertes 2,5-Thioxen wurden mit 11 g Acetylchlorid und 0,2 g Phosphorpentoxyd erhitzt. Schon bei 65° (Bad) beginnt eine Chlorwasserstoffentwicklung, die aber auch bei stärkerem Erhitzen mäßig bleibt. Im Gegensatz zu den Versuchen mit Thiophenderivaten mit freien α-Stellungen, bei denen stets sehr bald Dunkelfärbung des Reaktionsgemisches eintrat, bleibt die Masse sehr lange hell. Die Temperatur wurde allmählich erhöht bis schließlich auf 180°. Im ganzen wurde 12 Stunden erhitzt. Aufarbeitung wie beim Propiothienon. Bei der Vakuumdestillation wurden 6 g Thioxen zurückgewonnen. Das *2,5-Dimethyl-3-acetothienon* geht bei 125—126° (28 mm Druck) in einer Ausbeute von nur 1,5 g über.

0,1010 g gaben 0,2328 CO_2 und 0,0577 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{10}OS$	Gef.
C	62,34	62,87
H	6,49	6,35

2,5-Dimethyl-3-acetothienon-semicarbazon,



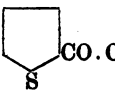
Die Darstellung geschieht analog der des Propiothienonsemicarbazons aus 1 g Keton, 2 g Semicarbazidchlorhydrat und 2,5 g Natriumacetat. Schon nach 10 Minuten beginnt das Semicarbazon sich reichlich abzuscheiden. Rohausbeute 1,4 g. Aus Alkohol weiße Nädelchen, die nach vorherigem Sintern bei 213° unter Gasentwicklung schmelzen.

0,1000 g gaben 17,4 ccm Stickgas bei 19° und 753,5 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{13}ON_3S$	Gef.
N	19,90	19,80

Der Körper ist in Wasser kaum, in Alkohol, Benzol und Benzin, auch in der Wärme, ziemlich schwer, in Aceton, in der Wärme, ziemlich leicht löslich.

Digitized by Google

Phenyl-2-thienylketon,  .

15 g über Natrium destilliertes Thiophen, 50 g Benzoesäureanhydrid und 1 g Phosphorpentoxyd wie oben 6 Stunden auf 140° und 3 Stunden auf 160° erhitzt. Mit Sodalösung unter Schütteln einige Zeit erhitzt, nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt, ätherische Lösung mit Soda und Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Rückstand ist eine dickflüssige, schmierölartige Masse, die erst, wenigstens zum größten Teile, erstarrte, als sie der Winterkälte ausgesetzt und mit etwas reinem Keton geimpft wurde. Auf Ton streichen, aus Alkohol umkrystallisieren. Schwach grünliche Nadeln vom Schmelzp. 56—57°. Mischschmelzpunkt mit Phenyl-2-thienylketon ebenso.

Die Ausbeute beträgt nur 6 g, weil viel mit den nicht erstarrenden Schmieren in den Ton geht. Sie ließe sich bei Verarbeitung größerer Mengen wahrscheinlich durch Destillation des Rohproduktes im Vakuum verbessern.

Metaphosphorsäureäthylester[1]), $O_2P.O.C_2H_5$.

100 ccm über Phosphorpentoxyd getrocknetes Chloroform, 40 ccm absoluter Äther und 50 g Phosphorpentoxyd werden 5 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dabei geht bis auf geringe Verunreinigungen das ganze Pentoxyd in Lösung. Nach dem Erkalten und Filtrieren wird der Metaphosphorsäureester aus der Lösung durch 200 ccm absoluten Äther gefällt. Geringe Mengen Chloroform und Äther, die sich als Trübung bemerkbar machen, werden durch Erwärmen in etwa 60° warmem Wasser und gleichzeitiges Evakuieren des Gefäßes entfernt. Man erhält so den Ester als ganz schwach gelbliche, sirupöse Masse. Ausbeute = 50 g = 66 Proz. der Theorie, berechnet auf die angewandte Menge Phosphorpentoxyd.

[1]) Langheld, a. a. O.

Digitized by Google

2-Äthylthiophen aus 2-Acetothienon.

2-Acetothienon wird mit amalgamierten Zinkspänen (hergestellt durch einstündiges Stehenlassen derselben über der doppelten Gewichtsmenge 5prozentiger Sublimatlösung) und Salzsäure 1:1, im Mengenverhältnis von z. B. 15 g Keton, 75 g Zink und 200 ccm Salzsäure, unter Rückfluß im Öl- oder Wasserbade bis zur lebhaften Wasserstoffentwicklung erhitzt, die schon bei etwa 60 bis 70° eintritt. Bei zu heftiger Reaktion wird die Erwärmung unterbrochen und erst beim Nachlassen derselben wieder erneuert. Dabei tritt Schwefelwasserstoffentwicklung ein. Das Erwärmen in der angegebenen Weise wird etwa 16—20 Stunden fortgesetzt; ein Kriterium für die Beendigung der Reaktion ist es, wenn sich das zuerst als schweres Öl am Boden befindliche Keton als leichtere Schicht über der Salzsäure angesammelt hat. Während der Reduktion werden zweckmäßig von Zeit zu Zeit kleine Mengen von Salzsäure zugefügt.

Zur Gewinnung des z. T. am Zink haftenden Reaktionsproduktes wird der ganze Kolbeninhalt ausgeäthert, die Ätherlösung mit Soda gewaschen, der Äther verjagt und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Wird das Reaktionsgemisch, ohne es auszuäthern, direkt mit Wasserdampf destilliert, so tritt infolge der durch die Anwesenheit des Zinks und der Salzsäure bei der hohen Temperatur bedingten Reduktionswirkung starke Zersetzung und Verminderung der Ausbeute ein. Das Wasserdampfdestillat wird in Äther aufgenommen, getrocknet, Äther verjagt und der Rückstand rektifiziert. Außer dem bei 132—138° siedenden *2-Äthylthiophen* sind stets noch höher siedende, nicht weiter untersuchte Anteile vorhanden. Durch Überführung in das bei 147° schmelzende 5-Quecksilberchlorid-2-äthylthiophen (siehe die folgende Mitteilung) wurde der Körper mit 2-Äthylthiophen identifiziert. Die Ausbeute betrug z. B. aus

Digitized by Google

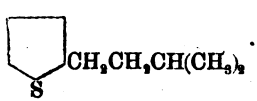
15 g Keton 4,5 g reines Äthylthiophen = 34 Proz. der Theorie. Sie durch Veränderung der Versuchsbedingungen, z. B. durch Verwendung von amalgamiertem Zink*staub* oder granuliertem Zink, zu verbessern, gelang nicht.

2-Propylthiophen aus 2-Propiothienon.

Angewandt: 20 g Propiothienon, 100 g amalgamierte Zinkspäne und 200 ccm Salzsäure 1:1. Die Reduktion wurde wie beim Äthylthiophen durchgeführt, die Temperatur gegen Ende auf 90—105° gesteigert. Die Schwefelwasserstoffentwicklung war gegen Schluß nur gering. Nach zweimaliger Rektifikation wurden aus 40 g Keton 10 g (= 28 Proz. der Theorie) *2-Propylthiophen* vom Siedepunkt 156—160° (angegeben = 157,5—159,5°) erhalten.

0,1257 g gaben 0,3054 CO_2 und 0,0866 H_2O.

	Ber. für $C_7H_{10}S$	Gef.
C	66,67	66,31
H	7,94	7,66

2-Isoamylthiophen, 

Angewandt: 25 g 2-Isovalerothienon, 125 g amalgamierte Zinkspäne und 200 ccm Salzsäure 1:1. Die Reduktion und Aufarbeitung geschah wie beim Äthylthiophen. Schon bei 50—60° (Bad) tritt starke Schwefelwasserstoffentwicklung ein. Die Badtemperatur wird nur bis auf 80—90° gesteigert. Das Reaktionsprodukt schwimmt zum Schlusse als dunkelgelbes, übelriechendes Öl auf der Salzsäure. Die Wasserdampfdestillation wird unterbrochen, wenn die nur noch sehr langsam übergehenden Teile schwerer als Wasser sind.

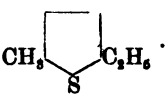
Nach zweimaligem Rektifizieren erhält man das *2-Isoamylthiophen* als nicht angenehm riechendes, farbloses Öl vom Siedep. 72—77° bei 11 mm Druck; die Haupt-

Digitized by Google

menge geht bei 74—75° über. Ausbeute aus 2 × 25 g = 14,5 g = 32 Proz. der Theorie.

0,1571 g gaben 0,4015 CO_2 und 0,1262 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{14}S$	Gef.
C	70,13	69,72
H	9,08	8,98

2-Methyl-5-äthylthiophen, 

Angewandt: 20 g 5-Methyl-2-acetothienon, 100 g amalgamierte Zinkspäne und 200 ccm Salzsäure 1:1. Die Temperatur wurde während etwa 15 Stunden auf 70—75° gehalten. Bei der Wasserdampfdestillation geht das rohe *Methyläthylthiophen* nur sehr langsam über. Siedep. 53—55° (22 mm Druck). Ausbeute nur 2 g.

0,1340 g gaben 0,3289 CO_2.
0,1166 g „ 0,2822 CO_2 und 0,0865 H_2O.

	Ber. für $C_7H_{10}S$	Gef. I	Gef. II
C	66,67	66,94[1])	65,97
H	7,94		8,24

Phenyl-2-thienylmethan aus Phenyl-2-thienylketon.

Angewandt: 20 g Phenylthienylketon, 100 g amalgamiertes Zink und 300 ccm Salzsäure 1:1. Unter öfterem Umschütteln und Zugabe kleiner Mengen Salzsäure auf 60—75° erwärmt. Die Reduktion geht recht langsam vor sich; es wurde im ganzen 30—40 Stunden reduziert. Aufarbeitung wie beim Äthylthiophen. Aus 65 g Keton (in 3 Portionen verarbeitet) wurden 9,2 g = 15 Proz. der Theorie *Phenyl-2-thienylmethan* als helles Öl vom Siedep. 129 bis 135° bei 10 mm Druck erhalten.

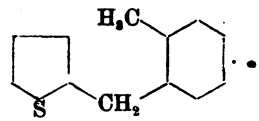
0,1135 g gaben 0,3149 g CO_2 und 0,0578 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{10}S$	Gef.
C	75,88	75,65
H	5,75	5,66

[1]) Die Wasserstoffbestimmung ging entzwei.

Digitized by Google

o-Tolyl-2-thienylmethan,



Angewandt: 35 g o-Tolyl-2-thienylketon, 210 g amalgamiertes Zink und 400 ccm Salzsäure 1:1. Reduziert wurde wie beim Äthylthiophen. Reaktion setzt heftig ein; Schwefelwasserstoffentwicklung ist ziemlich stark und bleibt es bis zum Ende der Reaktion. Die Temperatur wird anfangs auf 50°, später auf 70—100° gehalten. Die Reduktion dauert etwa 17 Stunden. Mit den Wasserdämpfen geht das Reduktionsprodukt nur *sehr* langsam über. Bei zweimaliger Rektifikation wurden 11,5 g (= 35 Proz. der Theorie) *o-Tolyl-2-thienylmethan* als eine bei 140—145° (13 mm Druck) siedende Flüssigkeit erhalten. Die Hauptmenge siedete bei 142°.

0,1880 g gaben 0,5263 CO_2 und 0,1060 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{12}S$	Gef.
C	76,60	76,38
H	6,38	6,27

XI. Über Thiophen-Quecksilberverbindungen;

von *Wilhelm Steinkopf.*

Die vorliegenden Mitteilungen bilden die Fortsetzung früherer Arbeiten.[1]) Es sollte zunächst an einem möglichst umfassenden Material die Richtigkeit der früher vermuteten Gesetzmäßigkeiten geprüft werden, vor allem,

[1]) Steinkopf u. Bauermeister, Über Quecksilberchloridthiophene. Diese Annalen 403, 50 (1914). — Steinkopf, Über Quecksilber- und Arsen-thiophenverbindungen. Diese Annalen 413, 310 (1916).

Digitized by Google

um zu ermitteln, wie weit die Bildung von Quecksilberverbindungen zur Beurteilung von Konstitutionsfragen herangezogen werden könne. Methoden hierfür sind bekanntlich in der Thiophenreihe nur sehr wenige vorhanden. Sodann aber sind die leicht und mit guten Ausbeuten darstellbaren, vorzüglich krystallisierenden und daher gut zu charakterisierenden Quecksilberverbindungen ein ausgezeichnetes Mittel, um Thiophen und seine Homologen auch in kleinen Mengen zu identifizieren; insofern sollen die hier beschriebenen Verbindungen bei der Untersuchung der bei der Einwirkung von Acetylen auf heißen Pyrit[1]) neben Thiophen entstehenden Körper Verwendung finden. Aber auch in anderen Fällen dürften sie zum Nachweis von Thiophenen geeignet sein; und in der Tat sind sie hierzu sowohl von W. Friedmann[2]) bei der Darstellung von Thiophenderivaten aus n-Oktan und Schwefel, wie insbesondere von H. Scheibler[3]) bei der Untersuchung der chemischen Bestandteile der Ichthyolöle verwendet worden. In beiden Fällen scheinen allerdings β-alkylierte Thiophene mit freien α-Stellungen vorgelegen zu haben, wie aus der gleichzeitigen Bildung alkohollöslicher und -unlöslicher Quecksilberverbindungen hervorgeht. Gerade für solche ist aber die Untersuchung noch nicht abgeschlossen, da die synthetische Gewinnung derselben z. T. Schwierigkeiten, insbesondere finanzieller Natur, bietet.

Nach den früheren Arbeiten schien es, als ob folgende Gesetzmäßigkeiten bei der Bildung von Quecksilberchlorid-Verbindungen aus Thiophenen, Sublimat und Natriumacetat vorliegen würden:

1. Derivate mit zwei freien α-Stellungen liefern Gemische von alkohollöslichen Mono- und alkoholunlöslichen Diquecksilberchloridverbindungen, während Thio-

[1]) Steinkopf u. Kirchhoff, diese Annalen **403**, 1 (1914).

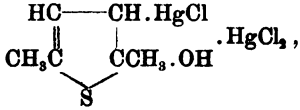
[2]) W. Friedmann, Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 1349 (1916).

[3]) H. Scheibler, Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 1815 (1915); **49**, 2595 (1916); **52**, 1903 (1919); — Arch. d. Pharm. **258**, 70 (1920).

Digitized by Google

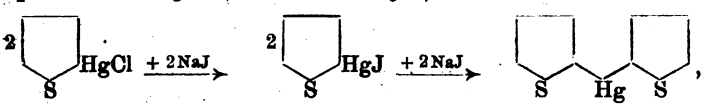
phene mit auch nur teilweise besetzten α-Stellungen nur alkohollösliche Monoquecksilberchloridverbindungen geben.

2. Derivate mit dialkylierten α-Stellungen (z. B. 2,5-Thioxen) liefern primär Additionsprodukte vom Typus



die sich erst bei längerem Kochen in Alkohol in das normale Quecksilberchloridderivat, Sublimat und Wasser, spalten.

3. Quecksilberchloridderivate, die die HgCl-Gruppe in einer α-Stellung tragen, geben mit zwei Molekülen Jodnatrium unter intermediärer Bildung des Quecksilberjodidderivates und Austritt von Jodquecksilber die entsprechenden Quecksilberdithienyle, z. B.



während die entsprechenden Derivate von β-Quecksilberchloridthiophenen, z. B. von 3-Quecksilberchlorid 2,5-thioxen, nur durch Erhitzen mit Natrium gewonnen werden können.

Von diesen vermuteten Gesetzmäßigkeiten läßt sich nach den neuen Untersuchungen nur die erste aufrecht erhalten, und insofern ist die Sublimatreaktion wenigstens zur Unterscheidung von Thiophenhomologen mit *freien* und solchem mit teilweise oder ganz *alkylbesetzten α-Stellungen* brauchbar. Allerdings ist auch hier eine gewisse Vorsicht am Platze, da z. B. 3,4-Diphenylthiophen, das nicht nach Hinsberg[1]) durch Erhitzen der entsprechenden Dicarbonsäure auf 300°, sondern durch trockene Destillation ihres Natriumsalzes mit Kalk gewonnen und dessen Schmelzpunkt um 2° höher als von Hinsberg angegeben gefunden wurde, in der Kälte mit Sublimat selbst nach Tagen so gut wie gar nicht reagiert. In der Wärme tritt zwar sehr langsam Reaktion ein; die entstehenden Produkte sind aber noch nicht untersucht

[1]) Hinsberg, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 1611 (1915).

Digitized by Google

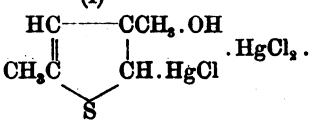
worden. Sonst ist stets bei Zimmertemperatur gearbeitet worden, da bei höherer Temperatur unter Bildung von Calomel Oxydationserscheinungen eintreten können, die das Bild verwischen und die Reaktion zu Konstitutionsbestimmungen völlig unbrauchbar machen.

Bezüglich der beiden anderen Punkte hat sich dagegen folgendes ergeben:

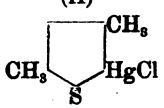
Von allen untersuchten Thiophenhomologen hat außer dem 2,5-Thioxen auch das 2,4-Thioxen primär ein Additionsprodukt gegeben, dem man unter der durch Analogieen wohl begründeten Annahme, daß die HgCl-Gruppe an das reaktionsfähige α-Kohlenstoffatom tritt, die Formel (I) zuerteilen wird. Wie das analoge, aus 2,5-Thioxen erhaltene Produkt spaltet auch dieses beim Kochen mit Alkohol Wasser und Sublimat ab und geht in das 5-Quecksilberchlorid-2,4-thioxen (Formel II) über.

Andererseits bildet 2,5-Diphenylthiophen mit Sublimat direkt das 3-Quecksilberchlorid-2,5-diphenylthiophen (Formel III) ohne faßbare Zwischenbildung des entsprechenden Sublimat-additionsproduktes. Die Bildung der Oxydihydroquecksilberchlorid-thiophen-sublimat-additionsprodukte ist also nicht für 2,5-dialkylierte Thiophen-

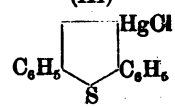
(I)



(II)



(III)



homologe charakteristisch, sondern kann bei diesen ausbleiben und bei anderen Homologen eintreten; das macht aber die von uns angenommene[1]) primäre Bildung derartiger Äthanolverbindungen bei der Bildung *aller* Thiophenquecksilberchloridverbindungen im Sinne der Formeln

$$C_4H_4S + HgCl_2 \longrightarrow C_4H_4S.HgCl_2 \xrightarrow{H_2O} C_4H_4S.HgCl.OH$$
$$\longrightarrow C_4H_3S.HgCl + H_2O$$

nur wahrscheinlicher, wobei die Beständigkeit und damit die Isolierbarkeit dieser Zwischenprodukte lediglich eine

[1]) Steinkopf u. Bauermeister, diese Annalen **403**, 57 (1914).

Digitized by Google

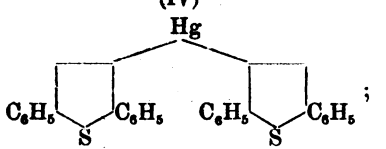
Funktion der Art und Stellung der im Thiophen vorhandenen Alkyle bzw. Aryle wäre.

Die Bildung von Quecksilberdithienylderivaten durch Einwirkung von *zwei* Molekülen Jodnatrium auf ein Mol eines Quecksilberchloridthiophens im Sinne der Gleichung

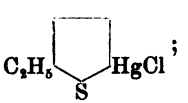
$$2\,C_4H_3SHgCl + 4NaJ = C_4H_3S.Hg.C_4H_3S + HgJ_2.2\,NaJ + 2\,NaCl$$

ist nicht, wie es früher den Anschein hatte, auf solche Derivate beschränkt, die die Gruppe HgCl — in α-Stellung haben. Die Reaktion kann auch bei β-Quecksilberchloridthiophenen eintreten, wie es das Beispiel des *2,5-Diphenylthiophens* zeigt, dessen 3-Quecksilberchloridderivat mit 2 Mol Jodnatrium das 2,5,2′5′-Tetraphenyl-3,3′-quecksilberdithienyl (Formel IV) bildet, und sie kann bei α-Quecksilberchloridthiophenen ausbleiben; ein Beispiel dafür ist das *5-Quecksilberchlorid-2-äthylthiophen* (Formel V), das mit 2 Mol Jodnatrium lediglich das entsprechende

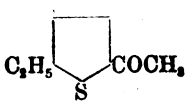
(IV)



(V)



(VI)



Jodid und kein Quecksilberdithienylderivat gibt. Daß der Körper die Gruppe HgCl — tatsächlich in α- und nicht etwa in β-Stellung hat, geht daraus hervor, daß er mit Acetylchlorid das *5-Äthyl-2-acetothienon* (Formel VI) liefert, dessen Konstitution durch seine Oxydierbarkeit zur 2,5-Thiophendicarbonsäure[1]) festgelegt ist. Alle übrigen untersuchten α-Quecksilberchloridthiophene lieferten die entsprechenden Quecksilberdithienyle, so die Derivate des 2-Thiotolens, 2-Propylthiophens, 2-Isoamylthiophens, 2-Benzylthiophens und 2,4-Thioxens.[2]) Von einer Regel oder

[1]) V. Meyer, Die Thiophengruppe. Braunschweig 1888. S. 239.

[2]) Die Stellung der HgCl-Gruppe wurde zwar in diesen Körpern dicht besonders bewiesen, doch darf man wohl aus Analogiegründen bei allen Thiophenderivaten mit freier α-Stellung annehmen, daß diese infolge ihrer größeren Reaktionsfähigkeit zuerst von der HgCl-Gruppe besetzt wird.

Digitized by Google

Gesetzmäßigkeit kann also bei dieser Reaktion vorläufig nicht die Rede sein.

Durch Einwirkung von *einem* Molekül Rhodannatrium, das sich infolge seiner verhältnismäßig großen Löslichkeit in Aceton besonders gut zur Darstellung von Rhodaniden eignet, auf in Aceton gelöste Quecksilberchloridthiophene entstehen die entsprechenden *Quecksilberrhodanidthiophene.* Solche organischen Rhodanquecksilberderivate, die bisher in der Thiophenreihe nicht bekannt waren, haben sich auch vom Phenylquecksilberchlorid und vom Äthylquecksilberchlorid darstellen lassen. Es sind dies gut krystallisierende, in Wasser praktisch unlösliche, in organischen Solventien mehr oder weniger lösliche Körper, die mit alkoholischem Eisenchlorid intensive Rhodanreaktion zeigen. Unseres Wissens ist bisher von solchen Verbindungen nur das Phenylquecksilberrhodanid zuerst in unreinem Zustande von R. Otto[1]) durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Rhodanquecksilber (Schmelzp. 226 bis 227°) und dann von Söderbäck[2]) durch Einwirkuug einer ätherischen Rhodanlösung auf Quecksilberdiphenyl dargestellt worden.[3])

Bei Anwendung von *zwei* Molekülen Rhodannatrium entstehen sehr häufig analog wie beim Jodnatrium statt der Rhodanide die *Quecksilberdithienyle,* und zwar hat sich in allen bisher untersuchten Fällen gezeigt, daß, wenn das Quecksilberchloridderivat durch 2 Mol *Rhodan*natrium in das Quecksilberdithienyl umgewandelt wird, dies auch durch 2 Mol *Jod*natrium der Fall ist. Beispiele hierfür sind die HgCl-Verbindungen des Thiophens, Chlor-, Brom-

[1]) R. Otto, Journ. f. pr. Chem. (2) 1, 182 (1870).

[2]) Söderbäck, diese Annalen 419, 266 (1919).

[3]) Das Referat über die Arbeit von H. C. Whitmore (Journ. Amer. Soc. 41, 1841 (1919); Zentralbl. 1920, I, 625) ist erst nach Fertigstellung des Manuskriptes dieser Arbeit erschienen. Whitmore hat ebenfalls eine Rhodanquecksilberverbindung, und zwar die des p-Bromdimethylanilins sowohl aus dem Chlorid mit Rhodankalium wie aus dem Quecksilberdiphenylderivat mit Rhodanquecksilber dargestellt.

Digitized by Google

und Jodthiophens, des 2,4-Thioxens, 2-Benzylthiophens und 2,5-Diphenylthiophens. Umgekehrt werden aber nicht alle Quecksilberchloridthiophene, die durch 2 Mol *Jod*natrium in Quecksilberdithienyle um gewandelt werden; auch durch 2 Mol *Rhodan*natrium in diese übergeführt, so bilden z. B. die HgCl-Derivate des 2-Thiotolens und 3,4-Thioxens, die mit 2 Mol Jodnatrium die entsprechenden Quecksilberdithienyle geben, mit 2 Mol Rhodannatrium nur das Quecksilberrhodanid-2-thiotolen bzw. -3,4-thioxen. In anderen Fällen, wie z. B. beim Quecksilberchlorid-2-äthylthiophen, liefern weder 2 Mol Jodnatrium noch 2 Mol Rhodannatrium die Quecksilberdithienyle. Der jeweilige Verlauf der Reaktion hängt offenbar auch hier von Art und Stellung der Substituenten ab; aber irgendeine Regelmäßigkeit ließ sich auch hier nicht feststellen.

Daß Phenylquecksilberchlorid und Äthylquecksilberchlorid mit 2 Mol Rhodannatrium nur die entsprechenden Rhodanide geben, wie ja Phenylquecksilberchlorid nach früheren Versuchen auch mit 2 Mol Jodnatrium nur das Jodid bildet[1]), dürfte demnach auch nicht charakteristisch für die Derivate der Benzol- bzw. Paraffinreihe im allgemeinen sein. Auch hier wird man durch Einführung von Substituenten wahrscheinlich zu Derivaten kommen können, die dabei die entsprechenden Quecksilberdiaryle bzw. -dialkyle liefern. Vermutlich wird das z. B. bei dem daraufhin noch zu untersuchenden o-Oxyphenylquecksilberchlorid der Fall sein, das ja nach Dimroth[2]) schon mit Natriumthiosulfat sich in das o-Quecksilberphenol, $HO.C_6H_4.HgC_6H_4.OH$, überführen läßt.

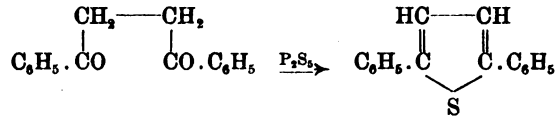
Wenn auch nach den vorliegenden Untersuchungen die Sublimatreaktion in der Thiophenreihe zur Konstitutionsbestimmung im allgemeinen nur in ganz wenigen Fällen verwendbar ist, so hat doch das Beispiel des 2,5-Diphenylthiophens gezeigt, daß in besonderen Fällen sich Konstitutionsaufklärungen damit sehr wohl durchführen lassen.

[1]) Steinkopf, diese Annalen **413**, 329 (1916).

[2]) Dimroth, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2853 (1902).

Digitized by Google

Das 2,5-Diphenylthiophen vom Schmp. 152—153° ist zuerst von Kapf und Paal[1]) aus Diphenacyl und Phosphorpentasulfid dargestellt worden. Diese Darstellung beweist gleichzeitig seine Konstitution:



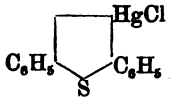
Baumann und Fromm[2]) gewannen es beim Erhitzen von Zimtsäure bzw. Styrol mit Schwefel, erhielten aber daneben einen Körper der gleichen Zusammensetzung vom Schmp. 119°, den sie als das *2,4-Diphenylthiophen* ansprachen, weil er auch bei der Zersetzung des sogenannten Anhydrotriacetophenondisulfids, des Kondensationsproduktes des Trithioacetons, unter gleichzeitiger Bildung von Styrol und Schwefelwasserstoff entstand. Im Gegensatz dazu behaupteten Manchot und Krische[3]), daß der Körper nicht 2,4-Diphenylthiophen, sondern Diphenyldimethylthiopinakon, $(C_6H_5).(CH_3).C(SH).C(SH).(CH_3).(C_6H_5)$ sei; indessen konnten Baumann und Holler[4]) zeigen, daß das vermeintliche Thiopinakon, für das Manchot und Krische auch Analysen anführten, ein durch Schwefel verunreinigtes Diphenylthiophen sei, das man durch Behandeln mit Schwefelammonium leicht vom Schwefel befreien kann. Dabei steigt gleichzeitig der Schmelzpunkt bis auf 124°. Das gleiche vermeintliche 2,4-Diphenylthiophen entsteht auch als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Schwefel auf Zimtsäureester[5]), sowie bei der Reaktion zwischen Schwefelammonium und Acetophenon bei hoher Temperatur.[6])

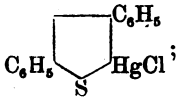
Es hat sich nun ergeben, daß 2,5-Diphenylthiophen vom Schmelzp. 152—153° und das sogenannte 2,4-Diphenyl-

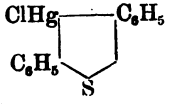
[1]) Kapf u. Paal, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 3058 (1888).
[2]) Baumann u. Fromm, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 892 (1895).
[3]) Manchot u. Krische, diese Annalen 337, 170 (1904).
[4]) Fromm u. Holler, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2978 (1907).
[5]) Baumann u. Fromm, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 117 (1897).
[6]) Willgerodt u. Merk, Journ. f. pr. Chem. (2) 80, 193 (1909). — Willgerodt u. Scholtz, Journ. f. pr. Chem. (2) 81, 384 (1910).

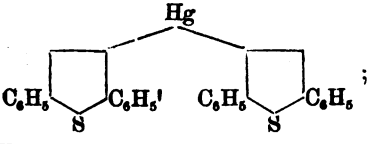
Digitized by Google

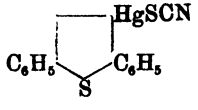
thiophen vom Schmelzp. 119° bzw. 124° mit Sublimat *Quecksilberchloriddiphenylthiophene* liefern, die völlig identisch sind und beim Behandeln mit zwei Mol Rhodannatrium in ebenfalls identische *Tetraphenylquecksilberdithienyle* überführt werden, aus denen durch Aufspaltung mit Quecksilberrhodanid, eine Reaktion, mit Hilfe deren man ganz allgemein aus den Quecksilberdithienylen zu den Rhodanquecksilberverbindungen gelangen kann, wiederum identische *Quecksilberrhodanid-diphenylthiophene* erhalten werden können. Eine solche Identität der Quecksilberderivate ist aber nur möglich, wenn auch die Ausgangsprodukte gleiche Konstitution haben. Denn aus 2,5-Diphenylthiophen kann nur ein Quecksilberchloridderivat der Formel VII, aus 2,4-Diphenylthiophen könnte nur eines der Formel VIII oder IX entstehen. Somit muß, da die Konstitution des bei 152—153° schmelzenden Körpers durch seine Bildung aus Diphenacyl als des 2,5-Derivates feststeht, falls nicht etwa ähnliche Verhältnisse wie bei der sogenannten a-Thiophensäure[1]) vorliegen, daß also die eine Form der beiden Diphenylthiophene eine nicht trennbare Mischung zweier Isomerer ist, eine Annahme, die aber wenig Wahrscheinlichkeit besitzt, auch das vermeintliche 2,4-Derivat vom Schmelzp. 119° bzw. 124° die Konstitution eines 2,5-Diphenylthiophens haben, und den erhaltenen Tetraphenylquecksilberdithienylen muß die Formel X, den Quecksilberrhodaniddiphenylthiophenen die Formel XI zukommen.

(VII) 

(VIII) 

(IX) 

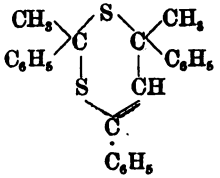
(X) 

(XI) 

[1]) V. Meyer, Die Thiophengruppe. S. 197.

Digitized by Google

Gegen diese Annahme spricht durchaus nicht die Bildung des Körpers aus dem oben erwähnten, sogenannten Anhydrotriacetophenondisulfid; denn einmal ist die für diesen Körper von Baumann und Fromm aufgestellte Formel



nicht mit Sicherheit bewiesen, und dann ließe sich bei der Gewaltsamkeit der Reaktion sowohl die Entstehung eines 2,4-, als auch eines 2,5-Diphenylthiophens daraus erklären.

Vermutlich wird hier eine ähnliche Isomerie vorliegen, wie wir sie in der Thiophenreihe schon bei den beiden verschieden schmelzenden Dinitrothiophenen[1]) kennen, von denen sich wohl das tiefer schmelzende in das höhere, dies aber nicht wieder in das tiefere zurückverwandeln läßt. Ob eine gegenseitige Umwandlungsmöglichkeit bei den beiden 2,5-Diphenylthiophenen vorhanden ist, wurde noch nicht geprüft; festgestellt wurde nur, daß bei der Spaltung des aus dem tiefer schmelzenden Diphenylthiophen hergestellten Quecksilberchloridderivates mit Salzsäure wieder das tiefer schmelzende Ausgangsmaterial erhalten wird. Die Untersuchungen sollen fortgesetzt und insbesondere soll durch die Darstellung weiterer Abkömmlinge die Identität der beiden 2,5-Diphenylthiophene einwandfrei sichergestellt werden.

Im folgenden ist eine tabellarische Übersicht der bisher dargestellten Thiophenquecksilberverbindungen mit ihren Schmelz- bzw. Zersetzungspunkten gegeben. Bei den nicht oder nicht ausschließlich in dieser Mitteilung beschriebenen Körpern ist die Literatur beigefügt. Wenn auch Gesetzmäßigkeiten in den Schmelzpunkten, wie sie anfangs[2]) vorzuliegen schienen, nicht vorhanden

[1]) V. Meyer, a. a. O. S. 98.

[2]) Vgl. diese Annalen 413, 314 (1916).

Digitized by Google

Grundkörper	HgCl-Derivat	HgBr-Derivat	HgJ-Derivat	HgSCN-Derivat	Di-HgCl-Derivat	Hg-Dithienyl-derivat	Oxydihydro-HgCl-Derivat + $HgCl_2$
Thiophen	183°[1])[3])	169—170°[2])	116—117°[2])[3])	196—197°	nicht angegeben[1])	198—199°[2])[3])	—
Chlorthiophen	218—219°[3])	191°[2])	126—126,5°[2])	187°	—	155°[2])	—
Bromthiophen	225°[3])	197 bis 197,5°[2])	119°[2])	187—188°	—	183°[2])	—
Jodthiophen	225°[3])	etwa 190°[2])	142° bzw. 165°[2])	173°	—	245°[2])	—
2-Thiotolen	204°[1])[3])	179—180°	111—112°	202—204°	—	162—162,5°	—
3-Thiotolen	128—129°[1])	—	—	169°	nicht angegeben[1])	—	—
2-Äthylthiophen	147—148°	—	96—97°	167,5—169°	—	—	—
2-Propylthiophen	155°	—	—	169—169,5°	—	57—58°	—
3-Isopropylthiophen	137°[1])	—	—	—	nicht angegeben[1])	—	—
2-Isoamylthiophen	171,5—172°	—	—	199—200°	—	55—57°	—
2,3-Thioxen	213—214°	—	—	Dunkelfärbung bei 200—202°	—	—	—
2,4-Thioxen	138—139°	—	137—139°	173—175°	—	160—161°	167—168°
2,5-Thioxen	156—157°[3])	—	175°[2])	177—177,5°	—	144—145°[2])	186—187°[2])
3,4-Thioxen	137—138°[3])	—	142°[2])	178—179°	schmilzt nicht[3])	155—156°[2])	—
2-Benzylthiophen	189—191°	—	—	—	—	209—210°	—
2-Phenylthiophen	234°[3])	—	—	—	—	—	—
2,5-Diphenylthiophen	221—222°	—	—	schmilzt nicht	—	261—262°	—
2-Thiophencarbonsäure	297—298°[2])	—	—	—	—	—	—

[1]) Volhard, diese Annalen 267, 172 (1892). [2]) Steinkopf, diese Annalen 413, 310 (1916).
[3]) Steinkopf u. Bauermeister, diese Annalen 403, 50 (1914).

Digitized by Google

sind, so ist doch der außerordentlich geringe Unterschied in den Schmelzpunkten mehrerer homologer oder solcher Verbindungen, die sich durch den Gehalt an Chlor, Brom und Jod unterscheiden, auffallend. Das ist z. B. der Fall bei den HgCl-Derivaten des Chlor-, Brom- und Jodthiophens und des 2,4-, 3,4-Thioxens und 3-Isopropylthiophens, ferner bei den HgBr-Derivaten des Chlor-, Brom- und Jodthiophens, bei den Quecksilberrhodaniden des Chlor- und Bromthiophens, des 3-Thiotolens, 2-Athylthiophens und 2-Propylthiophens sowie des 2,4-, 2,5- und 3,4-Thioxens, und schließlich bei den Quecksilberdithienylderivaten des 2-Propyl- und 2-Isoamylthiophens, deren Schmelzpunkte überhaupt merkwürdig tief liegen. Bei allen diesen Gruppen hätte man wohl a priori größere Schmelzpunktsunterschiede erwartet.

Versuche.

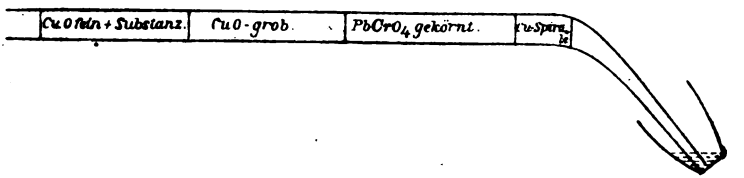
Zur Quecksilberbestimmung organischer Substanzen.

Die quantitative Bestimmung des Quecksilbers wurde bei früheren Arbeiten durch Aufschließen im Rohr nach Carius und darauffolgende Elektrolyse bewirkt, und zwar wurde bei gleichzeitiger Anwesenheit von Jod, um das gebildete Jodquecksilber in Lösung zu bringen, die schnellelektrolytische Methode, in allen übrigen Fällen die gewöhnliche Elektrolyse verwandt. Der Aufschluß nach Carius war bei vorliegender Arbeit durch den mangelhaften Gasdruck derart erschwert, daß eine Methode des Aufschlusses *durch Verbrennung* ausgearbeitet wurde, die nicht nur Zeit sparte und auch bei minderem Gasdruck ausführbar war, sondern auch die Schnellelektrolyse auszuschalten gestattete, da man nach ihr auch jodhaltige Quecksilberverbindungen mit der gewöhnlichen Elektrolyse bestimmen kann.

Zum Aufschluß dient ein am Ende stumpfwinkelig gebogenes und zu einem engen Rohre ausgezogenes Verbrennungsrohr, das bei jodfreien, also auch chlor-, brom-

Digitized by Google

oder schwefelhaltigen Substanzen vorn mit grobem, hinten mit einem Gemisch von feinem Kupferoxyd und der zu analysierenden Substanz beschickt wird. Bei jodhaltigen Körpern geschieht die Beschickung in der in der Figur angegebenen Weise. Da die letzten Flammen unter dem



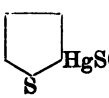
Bleichromat wie auch bei der Elementaranalyse halogenhaltiger Substanzen gelöscht werden müssen, ist die Vorschaltung einer heiß zu haltenden Kupferspirale erforderlich, da sonst das Quecksilber nicht quantitativ aus dem Rohre herausdestilliert. Als Vorlage dient ein ziemlich hochwandiger Porzellan- oder Platintiegel, der mit einem Gemisch von 35 Tropfen rauchender Salpetersäure und 3 ccm Wasser versehen ist. Die Verbrennung (im Luft- oder Sauerstoffstrom) gelingt auch bei sehr schwachem Glühen des Rohres und ist nach etwa einer Stunde beendet. Um das Quecksilber quantitativ in die Vorlage zu treiben, ist ziemlich kräftiges Erhitzen des gebogenen Teiles des Verbrennungsrohres mit einem Bunsenbrenner nötig. Zum Schluß macht man die Flammen aus und stellt den Luft- bzw. Sauerstoffstrom ab; dadurch wird die Salpetersäure in dem engen Rohransatz in die Höhe gesaugt und spült so diesen aus, wobei an den Wandungen haftendes Quecksilber leicht abgelöst wird und in die Vorlage fällt. Dies wird dreimal wiederholt, der Tiegel durch die Platinschale ersetzt, in der die Elektrolyse ausgeführt werden soll, und mit Wasser, das mit wenigen Tropfen Salpetersäure angesäuert ist, das Ausspülen des Rohransatzes noch zweimal wiederholt.

In der Vorlage befindet sich das Quecksilber z. T. gelöst, z. T. als metallisches Quecksilber oder ungelöstes Nitrat. Durch vorsichtiges Erwärmen mit kleiner Flamme und gleichzeitiges Verteilen der Kügelchen mit

Digitized by Google

einem Glasstab wird es leicht in Lösung gebracht; die Lösung wird quantitativ in die als Kathode dienende Platinschale gegeben und nach entsprechender Verdünnung mit Wasser und Zugabe von etwas Salzsäure wie üblich 5—6 Stunden mit 0,5—0,6 Amp. elektrolysiert.

Das Verfahren gibt im allgemeinen recht gut stimmende Werte, und ist auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Halogen und Schwefel anwendbar. Auch das gleichzeitige Vorhandensein von Stickstoff[1]) stört nicht, wie die Analysenwerte beim 3-Quecksilberrhodanid-2,5-thioxen und Äthylquecksilberrhodanid zeigen. Nur beim 5-Quecksilberrhodanid-2-jodthiophen, dem einzigen analysierten Körper, der Stickstoff und Jod enthielt, wurden auch bei mehrfach wiederholten Analysen stets um 1,2—1,6% zu niedrige Werte gefunden, obwohl der Stickstoffbestimmung und dem Verhalten des Körpers nach er in reinem Zustande vorlag. Ob die Methode stets bei gleichzeitiger Anwesenheit von Jod und Stickstoff versagt, müßten weitere Analysen derartiger Körper ergeben.

2-Quecksilberrhodanidthiophen, 

Zu einer Lösung von 3,18 g 2-Quecksilberchloridthiophen in 75 ccm Aceton werden 0,8 g (= 1 Mol) Rhodannatrium, in 15 ccm Aceton gelöst, gegeben. Vom entstandenen Niederschlag wird nach mehrstündigem Stehen filtriert. Er besteht aus einem Gemisch von (wasserlöslichem) Kochsalz und (wasserunlöslichem) *2,2'-Quecksilberdithienyl* (Schmelzp. 196—197°).

Das acetonische Filtrat scheidet mit Wasser einen weißen Körper aus. Abfiltrieren, mit Wasser waschen, trocknen und aus ziemlich viel Toluol umkrystallisieren. Das *Rhodanid* bildet glänzende Blättchen, die bei 179—180° nach vorherigem Sintern schmelzen.

[1]) Über die sonstige Quecksilberbestimmung stickstoffhaltiger organischer Körper siehe H. Schiff, diese Annalen **316**, 247 (1901).

Digitized by Google

0,2074 g gaben 7,6 ccm Stickgas bei 17° und 756 mm Druck.

Ber. für $C_5H_3NS_2Hg$		Gef.
N	4,11	4,23

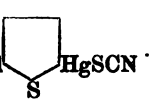
Aceton löst ziemlich leicht; Alkohol, Essigester, Benzol und Toluol lösen in der Kälte schwer, in der Wärme leicht bzw. ziemlich leicht. Äther löst sehr wenig und Wasser nicht.

Derselbe Körper wird erhalten, wenn 2 g 2,2'-Quecksilberdithienyl und 1,8 g Quecksilberrhodanid mit 130 ccm Aceton etwa 10 Minuten zum Sieden erhitzt werden. Von wenig Ungelöstem filtrieren, aus dem Filtrat mit Wasser das Rhodanid ausfällen. Das Rohprodukt (3,4 g = 97% der Theorie) schmilzt bei 179—180°, ist also rein. Umkrystallisieren erhöht den Schmelzpunkt auf 180°.

0,2010 g gaben 7,2 ccm Stickgas bei 22° u. 757 mm Druck.

Ber. für $C_5H_3NS_2Hg$		Gef.
N	4,11	4,04.

Läßt man auf Quecksilberchloridthiophen *zwei* Moleküle Rhodannatrium in analoger Weise einwirken, so erhält man lediglich *2,2'-Quecksilberdithienyl* in einer Ausbeute von 82% der Theorie, kenntlich am Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit reinem Quecksilberdithienyl, die beide bei 198° liegen.

5-Quecksilberrhodanid-2-chlorthiophen, 

Angewandt[1]): 3,5 g 5-Quecksilberchlorid-2-chlorthiophen in 120 ccm Aceton und 0,8 g (= 1 Mol) Rhodannatrium in 15 ccm Aceton. Rohausbeute = 2,9 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol oder Alkohol silberglänzende Blättchen, die bei 187° nach vorherigem Sintern schmelzen.

0,2019 g gaben 6,4 ccm Stickgas bei 18° u. 756 mm Druck.

Ber. für $C_5H_2NClS_2Hg$		Gef.
N	3,73	3,64

Aceton löst schon in Kälte leicht, Alkohol und Essigester lösen kalt wenig, heiß sehr leicht, Benzol auch in der Hitze nicht leicht und Äther kaum.

[1]) Die Aufarbeitung geschah, wenn nichts Besonderes vermerkt ist, stets in ganz analoger Weise wie beim Quecksilberrhodanidthiophen.

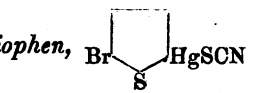
Digitized by Google

Bei Anwendung von *zwei* Mol Rhodannatrium wird ein Körper erhalten, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den für *5,5'-Dichlor-2,2'-quecksilberdithienyl* charakteristischen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt von 154—155° nach vorherigem Sintern zeigt.

Das *Rhodanid* wird auch beim Erhitzen von 1 g Dichlorquecksilberdithienyl und 0,7 g Rhodanquecksilber in 50 ccm Aceton erhalten. Ausbeute = 1,5 g. Schmelzp. 186—187° nach dem Umkrystallisieren 187—188° nach vorherigem Sintern.

0,2108 g gaben 6,8 ccm Stickgas bei 19° u. 753 mm Druck.

Ber. für $C_5H_2NClS_2Hg$		Gef.
N	3,73	3,67

5-Quecksilberrhodanid-2-bromthiophen, 

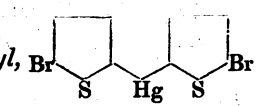
Angewandt: 3,9 g 5-Quecksilberchlorid-2-bromthiophen in 175 ccm Aceton und 0,8 g (= 1 Mol) Rhodannatrium in 15 ccm Aceton. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester kleine warzenförmige Drusen; Schmelzp. = 187—188°, vorher Sintern.

0,2488 g gaben 7,4 ccm Stickgas bei 20° u. 749 mm Druck.

Ber. für $C_5H_2BrNS_2Hg$		Gef.
N	3,33	3,28

Pyridin löst spielend leicht, Aceton kalt wenig, warm ziemlich, Essigester und Alkohol lösen kalt schwer und warm ziemlich nach längerem Kochen.

Bei analoger Einwirkung von *zwei* Mol Rhodan natrium entsteht

5,5'-Dibrom-2,2'-quecksilberdithienyl,  , [1])

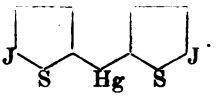
das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 181—182° schmilzt und den Mischschmelzpunkt von 182—183° zeigt.

[1]) Steinkopf, diese Annalen 413, 324 (1916).

Digitized by Google

0,4803 g gaben 0,1851 g Hg.

Ber. für $C_8H_4Br_2S_2Hg$	Gef.
Hg 38,17	38,54

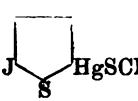
5,5'-Dijod-2,2'-quecksilberdithienyl, 

Bei Anwendung von nur *einem* Mol Jodnatrium, wie es früher geschah [1]), wird der Körper nicht völlig rein erhalten. Der Schmelzpunkt lag damals bei 223—224°.

Zu 8,5 g 5-Quecksilberchlorid-2-jodthiophen in 200 ccm Aceton werden 6 g Jodnatrium in 45 ccm Aceton gegeben. Der dabei entstehende Niederschlag löst sich nur zum Teil in Wasser (NaCl). Das Wasserunlösliche schmilzt bei 245°, aus dem Filtrat mit Wasser ausgefälltes Produkt bei 244—245°, in beiden Fällen vorher Sintern. Umkrystallisieren aus Xylol erhöht den Schmelzpunkt nicht.

0,3998 g gaben 0,1305 g Hg.

Ber. für $C_8H_4J_2S_2Hg$	Gef.
Hg 32,36	32,64

5-Quecksilberrhodanid-2-jodthiophen, 

Wird Quecksilberchlorid-2-jodthiophen mit *einem* oder mit *zwei* Molekülen Rhodannatrium behandelt, so entstehen in beiden Fällen Gemische von *5,5'-Dijod-2,2'-quecksilberdithienyl*, das vermöge seiner Schwerlöslichkeit zum Teil in reiner Form zu isolieren und durch seinen Schmelz- und Mischschmelzpunkt zu charakterisieren ist, und von *Rhodanid*, das dabei durch die Eisenchloridreaktion nachzuweisen, aber nicht in reiner Form zu gewinnen ist. Zu seiner Darstellung werden 3 g Dijodquecksilberdithienyl und 1,54 g Rhodanquecksilber in 250 ccm Aceton auf dem Wasserbade unter Rückfluß bis zur Lösung gekocht. Nach dem Filtrieren von Spuren Ungelöstem krystallisieren 1,1 g schon beim Erkalten aus;

[1]) Ebenda, S. 325.

Digitized by Google

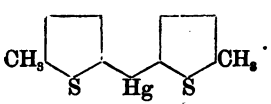
mit Wasser fallen weitere 2,8 g. Beide Produkte schmelzen bei 172° nach vorherigem Sintern; Umkrystallisieren aus ziemlich viel Nitromethan erhöht den Schmelzpunkt auf 173°.

0,2450 g gaben 5,8 ccm Stickgas bei 14° u. 758 mm Druck.
0,6144 g „ 0,2534 g Hg.
0,5180 g „ 0,2157 g „
0,5353 g „ 0,2231 g „

Ber. für $C_5H_3NJS_2Hg$		Gef.
N	2,65	2,75
Hg	42,83	41,24; 41,64; 41,68[1])

Aceton löst in der Wärme ziemlich, Brombenzol und Nitromethan lösen kalt schwer, warm ziemlich leicht. Pyridin löst schon kalt sehr leicht. Die übrigen Solventien, wie Alkohol, Benzol, Xylol usw. lösen auch in der Wärme nur schwer.

5,5'-Dimethyl-2,2'-quecksilberdithienyl,



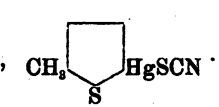
Angewandt: 3 g Quecksilberchlorid-2-thiotolen in 250 ccm Aceton und 3 g (= 2 Mol) Jodnatrium in 35 ccm Aceton. Rohausbeute = 1,55 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol weiße Nädelchen; Schmelzp. 162 bis 162,5°, vorher Sintern. Substanz ist jodfrei.

0,3328 g gaben 0,1682 Hg.

Ber. für $C_{10}H_{10}S_2Hg$		Gef.
Hg	50,76	50,54

Essigester löst in der Kälte ziemlich, in der Wärme sehr leicht, Aceton und Benzol lösen warm ebenfalls sehr leicht; Alkohol löst kalt sehr schwer, warm ziemlich leicht.

5-Quecksilberrhodanid-2-thiotolen,



Angewandt: 3,3 g Quecksilberchlorid-2-thiotolen in 275 ccm Aceton und 0,8 g (= 1 Mol) Rhodannatrium in

[1]) Bezüglich der Quecksilberbestimmungen siehe die Angaben über Analytisches zu Beginn des versuchlichen Teiles.

Digitized by Google

15 ccm Aceton. Rohausbeute = 3,1 g. Beim Umkrystallisieren aus Xylol tritt leicht teilweise Zersetzung ein. Aus Essigester rein weißer, mikrokrystalliner Körper, der bei 202—204°, je nach Art des Erhitzens, nach vorherigem Sintern unter gleichzeitiger Gasentwicklung schmilzt.

0,2395 g gaben 8,2 ccm Stickgas bei 23° u. 745 mm Druck.

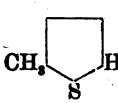
	Ber. für $C_6H_5NS_2Hg$	Gef.
N	3,94	3,78

Pyridin löst kalt spielend leicht, Aceton ziemlich. Alkohol, Methylalkohol, Essigester und Xylol lösen kalt schwer, warm ziemlich; Benzol löst auch in der Wärme schwer.

Der gleiche Körper wird[1]) bei Anwendung von *zwei* Mol Rhodannatrium erhalten, kenntlich am Schmelzpunkt von 203—204° und an der Analyse:

0,3468 g gaben 11,45 ccm Stickgas bei 11° u. 766 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_5NS_2Hg$	Gef.
H	3,94	4,05

5-Quecksilberbromid-2-thiotolen, 

1,97 g 5,5'-Dimethyl-2,2'-quecksilberdithienyl und 1,80 g Quecksilberbromid lösen sich beim Kochen in 100 ccm Aceton sehr bald auf. Beim Abkühlen mit Eis krystallisiert ein Teil des Bromids aus, der Rest wird mit Wasser gefällt. Ausbeute = 3,05 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester schöne, weiße Nädelchen, die bei 179—180° nach vorherigem Sintern schmelzen.

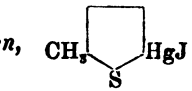
0,5794 g gaben 0,3066 g Hg.

	Ber. für C_6H_5BrSHg	Gef.
Hg	53,05	52,91

In Pyridin sehr leicht, in Aceton und Essigester kalt wenig, warm ziemlich leicht löslich. Benzol löst kalt schwer, warm leicht, Alkohol auch in der Wärme ziemlich schwer.

[1]) Nach einem Versuche von H. Bielenberg.

Digitized by Google

5-Quecksilberjodid-2-thiotolen, 

0,5 g 5,5'-Dimethyl-2,2'-quecksilberdithienyl und 0,57 g Quecksilberjodid lösen sich beim Kochen in 20 ccm Aceton in wenigen Minuten auf. Wasser fällt nach dem Erkalten 1 g des Jodids, das aus Alkohol in silberglänzenden Nadeln anschießt, die nach vorherigem Sintern bei 111—112° schmelzen.

0,6348 g gaben 0,2977 g Hg.

	Ber. für C_5H_5JSHg	Gef.
Hg	47,17	46,90

In Essigester und Benzol ist das Jodid schon in der Kälte leicht, in Aceton ziemlich leicht und in der Wärme sehr leicht löslich. Alkohol löst in der Kälte schwer, in der Wärme leicht.

Quecksilberchlorid-3-thiotolen

ist von Volhard[1]) dargestellt, aber nicht näher charakterisiert worden. Von der mitentstehenden Diquecksilberverbindung wird es durch Lösen in heißem Alkohol getrennt. Besser krystallisiert es aber aus heißem Benzin, in dem es ziemlich leicht löslich ist. Schmelzp. 128 bis 129°, vorher Sintern. Aceton und Essigester lösen kalt leicht, Alkohol und Benzol kalt wenig und warm leicht bzw. sehr leicht. Über die Stellung der HgCl-Gruppe ist nichts bekannt.

Quecksilberrhodanid-3-thiotolen, $S.C_4H_2\begin{cases}HgSCN\,(?)\\CH_3\,(3)\end{cases}$.

Angewandt: 1,4 g Quecksilberchlorid-3-thiotolen in 10 ccm Aceton und 0,7 g (2 Mol = 0,68 g) Rhodannatrium in 15 ccm Aceton. Nach dem Umkrystallisieren aus reichlich Benzol kleine Krystalle, die bei 169° unter Gasentwicklung und nach vorherigem Sintern schmelzen.

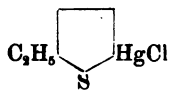
[1]) Volhard, diese Annalen 267, 172 (1892).

Digitized by Google

I. 0,2975 g gaben 10,0 ccm Stickgas bei 14° u. 762 mm Druck.
II. 0,2216 g „ 7,4 ccm „ „ 11° u. 735 mm „

	Ber. für $C_6H_5NS_2Hg$	Gef. I	II
N	3,94	3,96	3,65

Aceton löst kalt wenig, warm sehr leicht, Alkohol kalt schwer, warm ziemlich leicht; Benzol und Toluol lösen auch in der Wärme ziemlich schwer.

5-Quecksilberchlorid-2-äthylthiophen, 

Zu 295 g Sublimatlösung, 60 g Natriumacetatlösung[1]) und 525 ccm Alkohol werden 4 g 2-Äthylthiophen gegeben. Erst nach etwa 10—15 Minuten beginnt langsam ein weißer Körper auszufallen. Nach zwei Tagen wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute: 10 g = 81 Proz. der Theorie. Der Schmelzpunkt des Rohprodukts von 147° nach vorherigem Sintern steigt nach dem Umkrystallisieren aus ziemlich viel Alkohol auf 147—148°.

0,3448 g gaben 0,1990 Hg und 0,2387 $BaSO_4$.

	Ber. für C_6H_7ClSHg	Gef.
Hg	57,72	57,71
S	9,23	9,51

Der Körper ist in Äther, Aceton und Essigester schon in der Kälte ziemlich löslich. Alkohol, Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol lösen kalt schwer, heiß ziemlich leicht bzw. leicht.

Zur Konstitutionsbestimmung wurde der Körper mit Acetylchlorid zum *5-Äthyl-2-acetothienon* umgesetzt. Die direkte Einwirkung der beiden Körper analog der Volhard schen[2]) Darstellung von Acetothienon führt unter starker Erwärmung zur Bildung von dunkelvioletten Zersetzungsprodukten. Daher wurde folgendermaßen verfahren:

[1]) Hier und in allen übrigen Fällen ist kaltgesättigte Sublimatlösung und 33 prozentige Natriumacetatlösung gemeint.

[2]) Volhard, a. a. O.

Digitized by Google

Zu einer Lösung bzw. Suspension von 31 g Quecksilberchlorid-äthylthiophen in 300 ccm Schwefelkohlenstoff wurden beim Sieden unter Rückfluß 10 ccm Acetylchlorid, gelöst in 50 ccm Schwefelkohlenstoff, nach und nach zugegeben. Nach längerem Kochen trat fast völlig klare Lösung und zunächst eine schwach violette, später intensiv blaue Färbung ein. Nach $1^1/_2$ stündigem Kochen wurde nach dem Erkalten mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt, vom Quecksilbercarbonat abfiltriert, die beiden Schichten getrennt und aus der Schwefelkohlenstoffschicht der Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand erstarrte zu einer halbfesten, braunen Masse. Beim Streichen auf Ton blieben bräunliche Krystalle, die sich nach der Reinigung als unverändertes Ausgangsprodukt erwiesen (Menge 3,6 g).

Der Ton wurde gepulvert und mit Wasserdämpfen daraus ein fruchtartig riechendes Öl gewonnen, das nach dem Aufnehmen in Äther, Trocknen mit Chlorcalcium und Verjagen des Äthers 3,5 g betrug und beim Destillieren 1 g des gewünschten Ketons vom ziemlich konstanten Siedep. 240—243° (unkorr.) lieferte. Angegebener Siedep. 248—250° (korr.).[1]) Bei der Destillation unter Atmosphärendruck tritt übrigens teilweise Zersetzung unter Abspaltung von Essigsäure ein.

Zur Identifizierung wurde das Keton in der üblichen Weise in das *Oxim* übergeführt, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzin in glänzenden Krystallen anschoß, die schon beim Absaugen trübe wurden und im Vakuum ihren Glanz völlig verloren. Schmelzp. 110° nach vorherigem Erweichen; angegebener Schmelzpunkt des *5-Äthyl-2-acetothienonoxims*[2]) 110°.

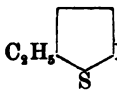
0,0856 g gaben 6,1 ccm Stickgas bei 17° u. 772 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{11}ONS$	Gef.
N	8,28	8,40

[1]) V. Meyer, Die Thiophengruppe S. 158.

[2]) V. Meyer, a. a. O. S. 159.

Digitized by Google

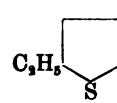
5-Quecksilberjodid-2-äthylthiophen,  .

Angewandt: 3 g Quecksilberchlorid-äthylthiophen in 55 ccm Aceton und 3 g (etwas mehr als 2 Mol) Jodnatrium in 20 ccm Aceton. Das mit Wasser ausgefällte Rohprodukt ist milchig und ballt sich erst nach längerem Stehen filtrierbar zusammen. Aus ziemlich viel Alkohol schöne, silberglänzende Nadeln, die nach vorherigem Sintern bei 96—97° schmelzen. Substanz ist stark jodhaltig.

0,1932 g gaben 0,0866 g Hg.

	Ber. für C_6H_7JSHg	Gef.
Hg	45,66	44,81

Die Substanz ist ziemlich labil, färbt sich bei längerem Stehen am Lichte gelb und zersetzt sich bei öfterem Umkrystallisieren, wie aus dem Sinken des Schmelzpunktes hervorgeht. Bei mehrfach wiederholten Versuchen wurde sie stets nur mit einem Schmelzpunkt von höchstens 92° erhalten, obwohl besonderer Wert auf die Reinheit der Ausgangsmaterialien gelegt wurde. Ein Grund für dieses verschiedenartige Verhalten kann nicht angegeben werden.

5-Quecksilberrhodanid-2-äthylthiophen,  .

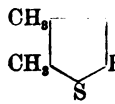
Angewandt: 3,4 g Quecksilberchlorid-äthylthiophen in 60 ccm Aceton und 1,6 g (= 2 Mol) Rhodannatrium in 30 ccm Aceton. Rohausbeute = 3 g. Aus ziemlich viel Benzol kleine Blättchen, die nach vorherigem Sintern bei 167,5—169° schmelzen.

0,3298 g gaben 10,8 ccm Stickgas bei 21° u. 753 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_7NS_2Hg$	Gef.
N	3,79	3,69

Spielend löslich in kaltem Pyridin und Chinolin, leicht löslich in kaltem Aceton. Alkohol, Methylalkohol, Essigester und Benzol lösen kalt schwer, warm leicht bzw. Benzol ziemlich leicht.

Digitized by Google

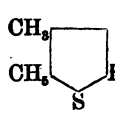
5-Quecksilberchlorid-2,3-thioxen, 

Angewandt: 140 g Sublimatlösung, 30 g Natriumacetatlösung, 140 g Alkohol und 2 g 2,3-Thioxen. Die zuerst klare Lösung beginnt nach etwa einer Minute einen weißen Niederschlag abzuscheiden, der sich rasch vermehrt. Nach vier Tagen wurde abgesaugt. Ausbeute 6 g = 97 Proz. der Theorie. Beim Umkrystallisieren aus nicht zu viel Benzol geht außer einem minimalen Rest alles in Lösung. Eine Diquecksilberchloridverbindung ist also nicht entstanden. Beim Erkalten schießen verfilzte Krystalle an, die nach vorherigem Sintern bei 213—214° schmelzen.

0,3535 g gaben 0,2026 g Hg.

	Ber. für C_6H_7ClSHg	Gef.
Hg	57,72	57,31

Körper löst sich in der Kälte spielend in Pyridin, sehr leicht in Chinolin und ziemlich schwer in Aceton, das warm ziemlich leicht löst. Essigester, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen kalt schwer, warm ziemlich leicht, Alkohol und Methylalkohol auch in der Wärme ziemlich schwer.

5-Quecksilberrhodanid-2,3-thioxen, 

Angewandt: 1,1 g Quecksilberchlorid-2,3-thioxen in 175 ccm Aceton und 0,6 g (etwas mehr als 2 Mol) Rhodannatrium in 12 ccm Aceton. Rohausbeute = 1 g. Aus ziemlich viel Essigester feine, verfilzte Nädelchen, die sich bei 200—202° rasch dunkel färben und stark zusammenfallen, aber auch bei weiterem Erhitzen bis auf 240° nicht schmelzen.

0,2460 g gaben 7,6 ccm Stickgas bei 17° u. 756 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_7NS_2Hg$	Gef.
N	3,79	3,56

Digitized by Google

Xylol und Essigester lösen in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte schwer; Alkohol, Benzol und Toluol lösen auch in der Hitze schwer.

Sublimatadditionsprodukt des Monoquecksilberchlorid-oxydihydro-2,4-thioxens (Formel I).

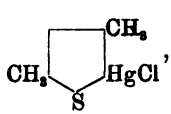
Angewandt: 264 g Sublimatlösung, 54 g Natriumacetatlösung, 240 g Alkohol und 3,6 g 2,4-Thioxen. Fast augenblicklich fällt dicker, weißer Niederschlag aus. Nach 15 stündigem Stehen abgesaugt. Menge des Rohproduktes = 12,7 g = 62 Proz. der Theorie. Schmelzp. 166° nach vorherigem Sintern, der durch Umkrystallisieren aus Benzol, woraus der Körper in verfilzten Krystallen anschießt, auf 167—168° steigt.[1])

0,3437 g gaben 0,2160 g Hg.
0,3185 g „ 0,1316 g $BaSO_4$.

	Ber. für $C_6H_9OSHgCl.HgCl_2$	Gef.
Hg	62,95	62,84
S	5,04	5,68

Der Körper ist leicht löslich in kaltem Aceton und Essigester; Äther löst ziemlich leicht, Alkohol, Methylalkohol und Benzol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht bzw. ziemlich leicht, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen auch in der Wärme wenig.

5-Quecksilberchlorid-2,4-thioxen,



entsteht aus dem eben beschriebenen Sublimat-additionsprodukt, wenn dasselbe beim Umkrystallisieren aus Alkohol *längere Zeit* erhitzt wird. Eine genaue Vorschrift dafür zu geben, ist nicht möglich, da unter anscheinend ganz gleichen Bedingungen die Reaktion zuweilen doch nicht im gewünschten Sinne verläuft, so

[1]) Das Schmelzen ist nur scharf, wenn im vorgeheizten Bade rasch erhitzt wird; bei langsamem Erhitzen tritt nur ein völliges Zusammensintern ein.

Digitized by Google

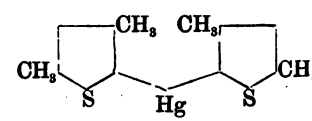
daß die Möglichkeit katalytischer Einflüsse vorliegt. So wurde in einem Falle beim Umkrystallisieren aus Alkohol als direkt ausfallendes Produkt ein Körper vom Schmelzp. 131—132° erhalten, während Wasser aus dem Filtrat davon weitere Mengen eines bei 136—138° schmelzenden, also noch reineren Quecksilberchlorid-2,4-thioxens ausschied. In einem anderen Falle wurden 41 g des Sublimat-additionsproduktes mit 500 ccm Alkohol $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten fielen 19 g Quecksilberchlorid-2,4-thioxen vom Schmelzp. 140° aus; das Filtrat ergab beim Einengen unverändertes Sublimat-additionsprodukt, das sich auch durch nochmaliges, längeres Erhitzen mit frischem Alkohol nicht in das Quecksilberchlorid-2,4-thioxen überführen ließ. Nach einem zweiten Umkrystallisieren des rohen 5-Quecksilberchlorid-2,4-thioxens schmilzt es nach vorherigem Sintern bei 138—139°.

0,1021 g gaben 0,0772 CO_2 und 0,0233 H_2O.
0,1870 g „ 0,1086 Hg.

	Ber. für C_6H_7ClSHg	Gef.
C	20,78	20,62
H	2,02	2,54
Hg	57,72	58,07

In der Kälte löst Aceton leicht, Schwefelkohlenstoff ziemlich; Benzol und Essigester lösen kalt wenig, warm sehr leicht, Alkohol kalt schwer, warm leicht.

2,4,2',4'-Tetramethyl-5,5'-quecksilberdithienyl,



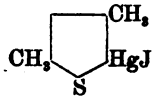
Angewandt: 5 g Quecksilberchlorid-2,4-thioxen in 75 ccm Aceton und 2,5 g (etwas über 2 Mol) Rhodannatrium in 50 ccm Aceton. Vom ausfallenden Niederschlag ist nur ein geringer Teil wasserlöslich (NaCl). 1,6 g des gewünschten Körpers bleiben beim Behandeln mit Wasser zurück; im acetonischen Filtrat fällt Wasser weitere 1,4 g. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol

Digitized by Google

silberglänzende Blättchen; Schmelzp. 160—161°, vorher Sintern.

0,4486 g gaben 0,2148 Hg.

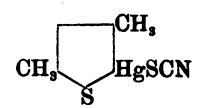
	Ber. für $C_{12}H_{14}S_2Hg$	Gef.
Hg	47,40	47,88

5-Quecksilberjodid-2,4-thioxen, 

0,4 g 2,4,2′,4′-Tetramethyl-5,5′-quecksilberdithienyl und 0,4 g Jodquecksilber gehen bis auf minimale Spuren beim Kochen mit 15 ccm Aceton in einigen Minuten in Lösung. Ein Teil des Jodids scheidet sich beim Erkalten, der Rest beim Versetzen mit Wasser aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol glänzende, jodhaltige Kryställchen; Schmelzp. 137—139°, vorher Sintern.

0,2879 g gaben 0,1349 Hg.

	Ber. für C_6H_7JSHg	Gef.
Hg	45,65	46,85 [1]

5-Quecksilberrhodanid-2,4-thioxen, 

Angewandt: 5 g Quecksilberchlorid-2,4-thioxen in 75 ccm Aceton und 1,16 g (= 1 Mol) Rhodannatrium in 20 ccm Aceton. Mit dem Kochsalz fällt eine geringe Menge (0,2 g) Tetramethylquecksilberdithienyl aus. Das acetonische Filtrat gibt mit Wasser 4 g des *Rhodanids*, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 170° zu sintern beginnt und bei 173—175° schmilzt.

0,3109 g gaben 10,7 ccm Stickgas bei 16° und 766 mm Druck.

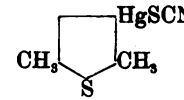
	Ber. für $C_7H_7NS_2Hg$	Gef.
N	3,79	4,04

[1]) Zu einer weiteren, besser stimmenden Analyse reichte die Substanzmenge nicht aus.

Digitized by Google

In der Kälte in den üblichen Lösungsmitteln nicht bzw. sehr schwer löslich; Alkohol, Essigester und Benzol lösen auch in der Wärme nicht leicht, Toluol etwas leichter, Aceton ziemlich.

3-Quecksilberrhodanid-2,5-thioxen,



Angewandt: 3,5 g 3-Quecksilberchlorid-2,5-thioxen in 100 ccm Aceton und 0,8 g (= 1 Mol) Rhodannatrium in 15 ccm Aceton. Rohausbeute = 3,4 g. Nach zweimaligem Krystallisieren aus Benzol schneeweiße Kryställchen; Schmelzp. 177—177,5°, vorher Sintern.

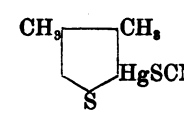
0,2004 g gaben 6,5 ccm Stickgas bei 22° und 756 mm Druck.
0,6285 g „ 0,3396 g Hg.

	Ber. für $C_7H_7NS_2Hg$	Gef.
N	3,79	3,66
Hg	54,07	54,03

Aceton löst schon in der Kälte ziemlich schwer; Alkohol, Methylalkohol, Essigester und Benzol lösen kalt schwer, warm leicht bzw. Benzol ziemlich leicht; Äther löst auch in der Wärme nur ganz wenig.

Dieselbe Substanz wird bei Anwendung von *zwei* Molekülen Rhodannatrium erhalten.

2-Quecksilberrhodanid-3,4-thioxen,



Wird 2-Quecksilberchlorid-3,4-thioxen mit *einem* Mol Rhodannatrium behandelt, so erhält man ein unhomogenes Produkt, das sich durch Umkrystallisieren nicht trennen läßt, und in dem wahrscheinlich ein Gemisch des Rhodanids mit dem entsprechenden Quecksilberdithienylderivat vorliegt. Das reine *Rhodanid* erhält man bei Anwendung von 2 Molekülen Rhodannatrium.

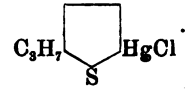
Angewandt: 0,35 g 2-Quecksilberchlorid-3,4-thioxen in 10 ccm Aceton und 0,2 g (2 Mol = 0,17 g) Rhodannatrium in 5 ccm Aceton. Umkrystallisieren aus Alkohol. Schmelzp. 178—179°, vorher Sintern.

Digitized by Google

0,1386 g gaben 3,9 ccm Stickgas bei 11° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_7NS_2Hg$	Gef.
N	3,79	3,37

In Essigester in der Kälte ziemlich leicht löslich, in Alkohol und Benzol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich, in Benzin unlöslich.

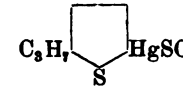
5-Quecksilberchlorid-2-propylthiophen, 

Angewandt: 193 g Sublimatlösung, 38 g Natriumacetatlösung, 450 ccm Alkohol und 3 g 2-n-Propylthiophen. Erst nach längerer Zeit beginnen sich kleine Kryställchen abzuscheiden. Nach zwei Tagen sind 4,9 g, nach weiteren 6 Tagen noch 1,3 g, zusammen 6,2 g = 72 Proz. der Theorie ausgefallen. Rohprodukt schmilzt bei 153 bis 155°; durch Umkrystallisieren aus Benzol steigt der Schmelzpunkt auf 155°, vorher Sintern.

0,6947 g gaben 0,3816 Hg.

	Ber. für C_7H_9ClSHg	Gef.
Hg	55,48	54,93

In der Kälte löst Pyridin leicht, Aceton und Essigester ziemlich leicht, Alkohol, Methylalkohol, Benzol und Toluol schwer; in der Wärme lösen alle leicht. Äther löst auch in der Wärme wenig.

5-Quecksilberrhodanid-2-propylthiophen, 

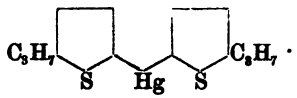
Angewandt: 2 g Quecksilberchlorid-2-propylthiophen in 40 ccm Aceton und 1 g (2 Mol = 0,9 g) Rhodannatrium in 15 ccm Aceton. Nach dem Umkrystallisieren aus Toluol silberglänzende Blättchen; Schmelzp. 169—169,5°, vorher Sintern.

0,2322 g gaben 7,4 ccm Stickgas bei 17° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_9NS_2Hg$	Gef.
N	3,65	3,71

Digitized by Google

Aceton löst schon in der Kälte ziemlich, Benzol und Toluol nur in der Wärme ziemlich leicht bis leicht; Alkohol löst auch warm ziemlich schwer.

5,5'-Dipropyl-2,2'-quecksilberdithienyl, 

Angewandt: 4 g Quecksilberchlorid-2-propylthiophen in 80 ccm Aceton und 3,5 g (Theorie für 2 Mol = 3,33 g) Jodnatrium in 30 ccm Aceton. Das Rohprodukt fällt zum Teil als unfiltrierbare Emulsion, die sich erst bei längerem Stehen krystallinisch zusammenballt. Aus Alkohol sehr schöne, silberglänzende Krystalle vom Schmelzp. 57—58°, nach vorherigem Sintern. Der Körper ist jodfrei.

0,5307 g gaben 0,2403 Hg.

	Ber. für $C_{14}H_{18}S_2Hg$	Gef.
Hg	44,44	45,28

Substanz löst sich in Methyl- und Äthylalkohol kalt schwer, warm ziemlich leicht; alle übrigen üblichen Solventien lösen schon in der Kälte leicht.

5-Quecksilberchlorid-2-isoamylthiophen,

Angewandt: 160 g Sublimatlösung, 32 g Natriumacetatlösung, 500 ccm Alkohol und 3 g 2-Isoamylthiophen (über dessen Darstellung siehe die vorige Mitteilung). Nach längerem Stehen beginnt sehr langsam Abscheidung feiner Nädelchen. Nach 4 Tagen sind 5 g, nach weiteren 4 Tagen noch 0,7 g, im ganzen also 5,7 g = 75 Proz. der Theorie, ausgefallen. Der Schmelzpunkt des Rohprodukts, der bei 170—171° liegt, steigt durch das Umkrystallisieren aus Benzol, woraus der Körper in verfilzten Nadeln anschießt, auf 171,5—172°, vorher Sintern.

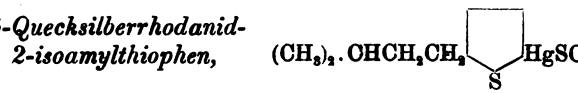
0,5590 g gaben 0,2904 Hg.

	Ber. für $C_9H_{13}ClSHg$	Gef.
Hg	51,48	51,95

Digitized by Google

Aceton löst kalt ziemlich leicht, ebenso Äther in der Wärme. Alkohol, Essigester, Benzol und Toluol lösen kalt schwer, warm leicht; Benzin löst auch in der Wärme ziemlich schwer.

5-Quecksilberrhodanid-2-isoamylthiophen,



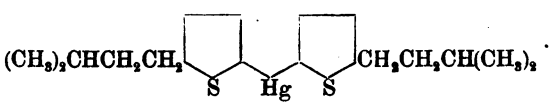
Angewandt: 2 g Quecksilberchlorid-2-isoamylthiophen in 65 ccm Aceton und 0,95 g (2 Mol = 0,8 g) Rhodannatrium in 15 ccm Aceton. Der Schmelzpunkt des Rohprodukts (1,75 g) steigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, woraus das Rhodanid in glänzenden Kryställchen ausfällt, von 194—195,5° auf 199—200°, vorher Sintern.

0,2352 g gaben 7,8 ccm Stickgas bei 19° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{13}NS_2Hg$	Gef.
N	3,40	3,79

In der Kälte lösen Pyridin leicht, Aceton und Essigester schwer, Benzol, Toluol und Xylol sehr schwer. In der Wärme lösen Aceton leicht, Essigester, Toluol und Xylol ziemlich, Benzol ziemlich schwer und Alkohol und Benzin praktisch gar nicht.

5,5'-Diisoamyl-2,2'-quecksilberdithienyl,



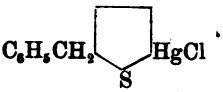
Angewandt: 2 g Quecksilberchlorid-2-isoamylthiophen in 65 ccm Aceton und 1,7 g (Theorie für 2 Mol = 1,54 g) Jodnatrium in 15 ccm Aceton. Das Rohprodukt scheidet sich emulsionsartig ab und ballt sich sehr langsam erst nach tagelangem Stehen zu filtrierbarer Form zusammen. Aus Alkohol schöne Kryställchen; der Schmelzpunkt ist bei 55—57° nicht sehr scharf, da ein ziemlich allmählicher Übergang vom festen in den flüssigen Zustand stattfindet. Substanz ist jodfrei.

Digitized by Google

0,2200 g gaben 0,0858 Hg.

	Ber. für $C_{16}H_{26}S_2Hg$	Gef.
Hg	39,52	39,00

Löslichkeit ist die gleiche wie beim Dipropylquecksilberdithienyl.

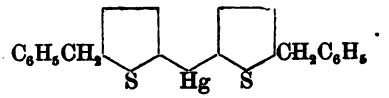
5-Quecksilberchlorid-2-benzylthiophen, 

Angewandt: 100 g Sublimatlösung, 20 g Natriumacetatlösung, 200 ccm Alkohol und 2 g Phenyl-2-thienylmethan. Nach 15—20 Minuten beginnt Krystallausscheidung. Nach 24 Stunden sind 2 g, nach weiteren 4 Tagen 1 g, nach weiteren 4 Tagen 0,4 g ausgefallen; dann fallen im Laufe von etwa 14 Tagen nur noch 0,35 g aus. Gesamtausbeute = 3,75 g, entsprechend 80 Proz. der Theorie. Der bei 189—190° liegende Schmelzpunkt des Rohprodukts steigt durch Umkrystallisieren aus Toluol auf 189—191°, vorher Sintern. Schneeweißer, kleinkrystalliner Körper.

0,4181 g gaben 0,2030 Hg.

	Ber. für $C_{11}H_9ClSHg$	Gef.
Hg	48,96	48,56

Pyridin löst leicht, Aceton, Essigester, Benzol, Toluol und Xylol lösen kalt schwer, warm ziemlich; Alkohol löst auch warm recht schwer.

2,2'-Dibenzyl-5,5'-quecksilberdithienyl, 

Angewandt: 4 g Quecksilberchlorid-2-benzylthiophen in 250 ccm Aceton und 1,7 g (2 Mol = 1,62 g) Rhodannatrium in 30 ccm Aceton. Das gewünschte Produkt (2,3 g) fällt vollständig mit dem Kochsalz als wasserunlöslicher Körper aus und wird nach dem Absaugen durch Digerieren mit Wasser von jenem getrennt. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Xylol 209—210°, vorher Sintern.

Digitized by Google

0,2834 g gaben 0,1037 Hg.

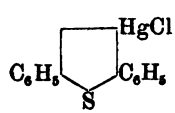
	Ber. für $C_{22}H_{18}S_2Hg$	Gef.
Hg	36,63	36,59

Toluol, Xylol und Pyridin lösen kalt schwer, warm ziemlich leicht; Benzol löst auch warm sehr schwer, Alkohol, Aceton und Essigester fast gar nicht.

Der gleiche Körper entsteht bei der Einwirkung von 2 Mol Jodnatrium auf Quecksilberchloridbenzylthiophen (z. B. 0,4 g HgCl-Verbindung in 25 ccm Aceton und 0,35 g Jodnatrium in 3 ccm Aceton), kenntlich am Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt von 209—210°.

Bei Anwendung von *einem* Molekül Rhodannatrium entsteht *nicht* das Rhodanid, sondern es reagiert nur die Hälfte des Quecksilberchloridbenzylthiophens mit dem Rhodannatrium unter Bildung des Dibenzylquecksilberdithienyls, während die andere Hälfte unverändert bleibt. Bei Anwendung von 1,7 g Quecksilberchloridbenzylthiophen in 100 ccm Aceton und 0,34 g Rhodannatrium in 6 ccm Aceton fallen mit dem Kochsalz 0,6 g wasserunlösliches *Dibenzylquecksilberdithienyl* aus, kenntlich am Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt von 209–210°. Das aus dem acetonischen Filtrat mit Wasser ausgefällte Produkt (0,75 g) zeigt nach dem Krystallisieren aus Xylol Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt des *Quecksilberchloridbenzylthiophens* von 191—192°.

3-Quecksilberchlorid-2,5-diphenylthiophen,



1. 1,4 g 2,5-Diphenylthiophen vom Schmelzp. 152°, in 600 ccm Alkohol gelöst, scheiden mit 50 g Sublimatlösung und 10 g Natriumacetatlösung erst nach 2 Tagen in merklicher Menge weiße, glänzende Nadeln aus. Nach 7 Tagen sind 0,2 g, nach weiteren 5 Tagen noch 0,1 g ausgefallen. Schmelzp. 221—222°, vorher Sintern. Ausbeute = 11 Proz. der Theorie.

Digitized by Google

2. Rascher und quantitativer wird der Körper erhalten, wenn 4 g 2,5-Diphenylthiophen mit 400 ccm Alkohol, 160 g Sublimatlösung und 28 g Natriumacetatlösung unter Rückfluß zum Sieden erhitzt werden. Dabei tritt zunächst fast völlige Lösung ein. Nach etwa 15 Minuten beginnt Ausscheidung eines festen Körpers, der sich nach und nach vermehrt. Nach $2^1/_2$ stündigem Erhitzen wird heiß möglichst rasch durch ein Faltenfilter filtriert und der Rückstand mit wenig kaltem Alkohol ausgewaschen. In heißem Xylol löst sich der Körper bis auf einen geringen Rest; beim Erkalten fallen verfilzte Kryställchen, die bei 221—222° nach vorherigem Sintern schmelzen. Mischschmelzpunkt mit dem Körper von Versuch 1 ebenso.

0,1808 g gaben 0,0777 Hg.

	Ber. für $C_{16}H_{11}ClSHg$	Gef.
Hg	42,51	42,97

Der Körper ist in Aceton in der Kälte ziemlich leicht löslich. In der Hitze lösen Toluol und Xylol leicht, Benzol und Chloroform ziemlich leicht; in der Kälte lösen diese alle, ebenso wie Alkohol in der Wärme, schwer.

3. Derselbe Körper wird erhalten, wenn eine Lösung von 2 g 2,5-Diphenylthiophen vom Schmelzp. 119° (früher als 2,4-Diphenylthiophen angesprochen) in 800 ccm Alkohol mit 71 g Sublimatlösung und 15 g Natriumacetatlösung versetzt wird. Ausscheidung eines festen Körpers beginnt schon nach wenigen Stunden. Nach 12 Tagen sind 1,1 g, nach weiteren 9 Tagen noch 0,7 g ausgefallen. Nach dem Umkrystallisieren aus Xylol Schmelzp. 221 bis 222°, vorher Sintern. Mischschmelzpunkt mit dem Körper von Versuch 2 ebenso.

0,4170 g gaben 0,1759 Hg.

	Ber. für $C_{16}H_{11}ClSHg$	Gef.
Hg	42,51	42,18

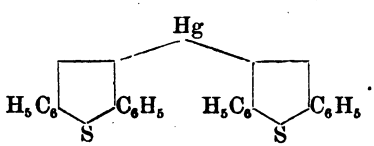
4. Der Körper wird schließlich analog 2. aus 2 g Diphenylthiophen vom Schmelzp. 119°, 200 ccm Alkohol.

Digitized by Google

80 ccm Sublimatlösung und 14 ccm Natriumacetatlösung bei zweistündigem Kochen unter Rückfluß und Aufarbeitung wie bei 2. erhalten. Die Ausbeute an krystallisiertem Produkt vom Schmelzp. 220—222° beträgt dabei nur 0,7 g.

Werden 0,65 g des nach 4. erhaltenen 3-Quecksilberchlorid-2,5-diphenylthiophens unter Rückfluß mit 100 ccm verdünnter Salzsäure $^1/_2$ Stunde gekocht, so tritt rasch Gelb-, später Gelbbraunfärbung ein. Nach dem Filtrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen auf Ton hinterbleiben 0,31 g eines hellbräunlichen Körpers, der nach zweimaligem Krystallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 124 bis 125° (angegeben für *reines*, tief schmelzendes 2,5-Diphenylthiophen = 124°) zeigt. Der Schmelzpunkt bleibt bei weiterem Krystallisieren konstant.

2,5,2',5'-Tetraphenyl-3,3'-quecksilberdithienyl,



1. 1 g nach 2. des vorigen Versuches aus hochschmelzendem 2,5-Diphenylthiophen erhaltenes 3-Quecksilberchlorid-2,5-diphenylthiophen in 100 ccm Aceton. Dazu Lösung von 0,35 g (= 2 Mol) Rhodannatrium in 7 ccm Aceton. Aufarbeitung wie früher. Rohausbeute = 0,65 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Xylol prismatische Nädelchen vom Schmelzp. 260—261°, vorher Sintern.

2. Der gleiche Körper wird erhalten, wenn die Quecksilberchloridverbindung in acetonischer Lösung mit 2 Mol Jodnatrium behandelt wird. Ausbeute aus 0,3 g = 0,18 g. Schon das Rohprodukt schmilzt bei 261 bis 262°, vorher Sintern.

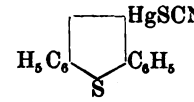
3. Schließlich erhält man den Körper auch, wenn man unter den gleichen Bedingungen wie bei 1. aus tiefschmelzendem 2,5-Diphenylthiophen nach 3. des vorigen Versuches gewonnenes 3-Quecksilberchlorid-2,5-diphenylthiophen mit 2 Mol Rhodannatrium behandelt. Alle

Digitized by Google

dabei auftretenden Erscheinungen, Ausbeute, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt sind völlig identisch.

Der Körper, der mit Eisenchlorid keine Rhodanreaktion gibt und seiner Entstehung und seinem Verhalten nach nichts anderes als *2,5,2′,5′-Tetraphenyl-3,3′-quecksilberdithienyl* sein kann, wurde wegen zu geringer Mengen nicht analysiert.

3-Quecksilberrhodanid-2,5-diphenylthiophen,



Angewandt: 0,35 g 2,5,2′,5′-Tetraphenyl-3,3′-quecksilberdithienyl, hergestellt nach 1. des vorigen Versuches, 0,17 g (= 1 Mol) Quecksilberrhodanid und 75 ccm Aceton. Nach einige Minuten langem Kochen geht bis auf Spuren alles in Lösung. Filtrieren, mit Wasser versetzen, den ausgeschiedenen Niederschlag absaugen, waschen, trocknen und aus Xylol krystallisieren. Mikrokrystalliner Körper. Gibt mit Eisenchlorid Rhodanreaktion. Sintert bei 180—200°, beginnt sich bei etwa 200° dunkel zu färben, wird schließlich schwarz und ist bei 265° noch nicht geschmolzen.

I. 3,730 mg gaben 0,0764 ccm Stickgas bei 15° u. 752 mm Druck.
II. 6,450 mg „ 0,131 ccm „ „ 9° u. 750 mm „

	Ber. für $C_{17}H_{11}NS_2Hg$	Gef. I	Gef. II
N	2,84	2,40	2,43

Der gleiche Körper von völlig gleichen Eigenschaften wird erhalten, wenn man vom 2,5,2′,5′-Tetraphenyl-3,3′-quecksilberdithienyl ausgeht, das aus tiefschmelzendem 2,5-Diphenylthiophen nach 3. des vorigen Versuches gewonnen ist.

I. 4,380 mg gaben 0,0815 ccm Stickgas bei 12° u. 749 mm Druck.
II. 8,010 mg „ 0,150 ccm „ „ 11° u. 748 mm „

	Ber. für $C_{17}H_{11}NS_2Hg$	Gef. I	Gef. II
N	2,84	2,21	2,21[1])

[1]) Für die Ausführung der Mikroanalysen sage ich Herrn Kollegen Franzen-Karlsruhe verbindlichsten Dank.

Digitized by Google

3,4-Diphenylthiophen.

Die Darstellung der 3,4-Diphenylthiophen-2,5-dicarbonsäure geschah nach der Vorschrift von Hinsberg.[1]) Zur Darstellung des Natriumsalzes wurde das nicht umkrystallisierte Rohprodukt bei Zimmertemperatur in Alkohol gelöst und mit einem geringen Überschuß an Natriumäthylatlösung versetzt, wobei das Natriumsalz als voluminöser, schwer filtrierbarer, bräunlicher Körper ausfiel, der abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet wurde. 5 g Säure ergaben etwa die gleiche Menge Natriumsalz.

Zur Gewinnung des *3,4-Diphenylthiophens* wird das völlig trockne Natriumsalz mit der doppelten Menge gelöschten Kalkes innig verrieben und aus einem genügend weiten, einseitig geschlossenen Rohre in einem Verbrennungsofen trocken destilliert. Dabei geht neben Wasser zuerst ein heller, später ein dunkler gefärbtes Öl über, das nach längerem Stehen zum erheblichen Teile zu dunklen Krystallen erstarrt, die zur Trennung von öligen Teilen auf Ton gestrichen werden, wobei sie bräunlichgelb werden. Ausbeute aus 17 g Natriumsalz, das in 3 Portionen verarbeitet wurde, = 3,4 g.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und wenig Tierkohle erhält man schwach gelbliche, große, tafelförmige Krystalle, die bei 116—116,5° schmelzen. Hinsberg[2]) gibt als Schmelzp. 114° an.

Äthylquecksilberrhodanid, $C_2H_5.HgSCN$.

Angewandt: 5,2 g Äthylquecksilberchlorid in 120 ccm Aceton und 1,6 g (= 1 Mol) Rhodannatrium in 30 ccm Aceton. Zum Ausfällen des Rhodanids ist ziemlich viel Wasser nötig. Nach dem Krystallisieren aus Benzol glänzende Blättchen. Schmelzp. 131—131,5°, vorher Sintern.

[1]) Hinsberg, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 912 (1910).
[2]) Hinsberg, Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 1611 (1915).

Digitized by Google

0,2555 g gaben 11 ccm Stickgas bei 19° und 740 mm Druck.
0,8955 g „ 0,6201 Hg.

	Ber. für C_5H_5NSHg	Gef.
N	4,87	4,82
Hg	69,68	69,24

Pyridin löst kalt spielend, Aceton ziemlich leicht; Essigester, Alkohol und Benzol lösen kalt wenig, warm leicht bis sehr leicht. Schwefelkohlenstoff löst auch warm nicht viel.

Bei Anwendung von *zwei* Molekülen Rhodannatrium wird der gleiche Körper, kenntlich am Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt, erhalten.

Phenylquecksilberrhodanid, $C_6H_5.HgSCN$.

6,2 g Phenylquecksilberchlorid werden durch Erwärmen in 270 ccm Aceton gelöst und zur noch warmen Lösung 1,55 g (= 1 Mol) Rhodannatrium in 30 ccm Aceton gegeben. Aufarbeitung wie sonst. Rohausbeute 5,3 g. Nach dem Krystallisieren aus (etwa $^1/_2$ Liter) Essigester Blättchen, die bei 232° nach vorherigem Sintern schmelzen.

0,2557 g gaben 9,35 ccm Stickgas bei 21° und 753 mm Druck.

	Ber. für C_7H_5NSHg	Gef.
N	4,18	4,13

Aceton löst kalt ziemlich, Essigester und Benzol lösen kalt schwer, warm ziemlich leichter, wenn auch nicht leicht, Alkohol und Methylalkohol auch in der Wärme schwer.

Anwendung von *zwei* Mol Rhodannatrium liefert das gleiche Produkt.

Das *Phenylquecksilberrhodanid* entsteht auch, wenn 1,5 g Quecksilberdiphenyl und 0,95 g Rhodanquecksilber mit 150 ccm Aceton einige Zeit gekocht werden. Nach dem Filtrieren von wenig Ungelöstem krystallisiert ein Teil des Rhodanids in glänzenden Blättchen aus; der Rest wird durch Wasser gefällt. Während das direkt

Digitized by Google

Ausgefallene sofort den Schmelzp. 232° des reinen Körpers zeigt, muß das mit Wasser Ausgefällte umkrystallisiert werden.

0,2833 g gaben 10,4 ccm Stickgas bei 21° und 750 mm Druck.

	Ber. für C_7H_5NSHg	Gef.
N	4,18	4,12.

XII. Über die Chlorierung und Bromierung von Thiophen mit Acetchlor- bzw. -bromamid;

von *Wilhelm Steinkopf* und *Annemarie Otto.*

So wichtig die glatte Einführung von Halogen in das Thiophen im Hinblick auf die präparative Seite der Thiophenchemie wäre, so sind die bisher dafür bekannten Methoden doch alle reichlich mangelhaft. Die Darstellung von *Jodthiophen* gelingt noch verhältnismäßig am besten, obwohl die bis in die jüngste Zeit reichenden Versuche zur Verbesserung der Methode[1]) auch hier die Unzulänglichkeit der bisher gebräuchlichen zeigen. *Monobromthiophen*[2]) läßt sich dagegen durch direktes Bromieren nur mit ganz mäßigen Ausbeuten (im besten Falle 30 Proz. der Theorie) gewinnen, da hierbei stets vorwiegend *Dibromthiophen*[3]) entsteht, das sich, allerdings nur beim Arbeiten in viel indifferentem Lösungsmittel, relativ gut mit Ausbeuten von 75—80 Proz. der Theorie erhalten läßt. Zur Darstellung des Monoproduktes geht man nach Gatter-

[1]) Curtius u. Thyssen, Journ. prakt. Chem. (2) 65, 1 (1901). — Schlenk u. Ochs, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 676 (1915). — Grischkewitsch-Trochimowski u. Mazurewitsch, Journ. russ. chem. Ges. 44, 570 (1912).

[2]) V. Meyer, Die Thiophengruppe. S. 76.

[3]) Ebenda. S. 5 u. 77. — Thöl u. Schultz, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2835 (1894).

Digitized by Google

mann[1]) zweckmäßig, aber ziemlich umständlich, über das Dibromprodukt, indem man ein Brom desselben über die Mono-Grignard-Verbindung wieder hinauswirft. Man soll so *Bromthiophen* in Mengen von 70 Proz. der Theorie des angewandten Thiophens bekommen, eine Ausbeute, die wir indessen nie erreichen konnten. Bei der Chlorierung schließlich liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei der Bromierung, indem auch hier stets Gemische von verschieden hoch chlorierten Produkten erhalten werden.[2]) Die beste Darstellungsmethode von *Monochlorthiophen* ist die von Thöl und Eberhard[3]) aus Thiophen, Sulfurylchlorid und Aluminiumchlorid, wonach man rund 54 Proz. des gewünschten Körpers erhält. Höchst unangenehm bei der Bromierung und bei der Chlorierung sind die dabei stets auftretenden Chlorwasserstoffadditionsprodukte, die ihren Halogenwasserstoff erst bei mehrstündigem Kochen mit alkoholischem Kali abgeben und so die Reindarstellung der Halogenthiophene erheblich komplizieren.

Eine Arbeit von A. Wohl[4]) über die Bromierung von ungesättigten Verbindungen mit Acetbromamid brachte uns auf den Gedanken, diese Art der Halogenierung auch beim Thiophen zu versuchen. Gelang sie, so hatte sie den technischen Vorzug, daß dabei die störenden Halogenwasserstoffadditionsprodukte wegfielen; sie war aber auch, wie weiter unten erörtert werden soll, von theoretischem Interesse. Die Versuche ergaben nun folgendes:

Beim analogen Arbeiten nach Wohl in Acetonlösung bei tiefer Temperatur reagiert *Acetchloramid* mit Thiophen praktisch nicht; *Acetbromamid* gibt indessen mit mäßiger Ausbeute *Monobromthiophen.* Dagegen erhält man *Chlorthiophen* in einer Ausbeute von 33 Proz. bei der Einwirkung von *einem* Mol Acetchloramid auf Thiophen, das auf etwa

[1]) Gattermann, diese Annalen **393**, 229 (1912).
[2]) V. Meyer, Die Thiophengruppe. S. 71.
[3]) Thöl u. Eberhard, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2947 (1893).
[4]) A. Wohl, Ber. d. d. chem. Ges. **52**, 51 (1919).

Digitized by Google

60° erhitzt ist. *Drei* Mol Acetchloramid liefern unter den gleichen Bedingungen ein schwer trennbares Gemisch von Mono- und Dichlorthiophen, aus dem reines *Dichlorthiophen* nur in einer Ausbeute von 18 Proz. der Theorie isoliert werden konnte. *Ein* Mol Acetbromamid gibt unter den gleichen Bedingungen mit *drei* Molen Thiophen 52 Proz. der Theorie an *Monobromthiophen*. Das überschüssige Thiophen, das zurückgewonnen wird, ist nötig, um die Bildung von *Dibromthiophen* zu vermeiden, das seinerseits in einer Ausbeute von 65% bei der analogen Einwirkung von $2^1/_2$ Molen Acetbromamid auf *ein* Mol Thiophen entsteht. In allen Fällen bilden sich tri- oder tetrahalogenierte Thiophene nicht oder nur in ganz minimalen Mengen. Auch *Acetbromanilid* führt Thiophen mit sehr mäßiger Ausbeute in Bromthiophen über.

In präparativer Hinsicht haben die Versuche keinen besonderen Vorteil gebracht. Die Ausbeute an Mono- und Dichlorthiophen ist nicht besser als nach anderen Methoden, ebenso die von Dibromthiophen. Die direkte Darstellung von Monobromthiophen mit über 50 Proz. Ausbeute wäre der über das Dibromthiophen führenden gegenüber ihrer Einfachheit wegen ein Vorteil, wenn nicht die Darstellung wasserfreien Acetbromamids ziemlich umständlich und zeitraubend wäre. In theoretischer Beziehung ist indessen über die Versuche folgendes zu sagen:

Nach A. Wohl[1]) sind alle nach der üblichen Auffassung gesättigten Verbindungen durch Acetbromamid unangreifbar, ebenso die ungesättigten Verbindungen, bei denen die Bedingungen leichter Anlagerung oder der bewegliche Wasserstoff fehlt. Nach seiner Annahme geht die Reaktion so vor sich, daß primär eine Anlagerung des Acetbromamids an das ungesättigte C-Atom durch Vermittlung von Nebenvalenzen eintritt, worauf dann die Gruppe CH_3CONH— mit dem beweglichsten Wasserstoffatom als Acetamid austritt, nachdem vorher Brom und Wasserstoff

[1]) A. Wohl, a. a. O.

Digitized by Google

ihre Plätze vertauscht haben. So kommt es, daß z. B. *Malonsäureester* trotz der bekannten Beweglichkeit seiner Wasserstoffatome nicht bromiert wird, weil er infolge Fehlens merklicher Mengen Enol nicht ungesättigt genug ist, um die primäre Anlagerung zu ermöglichen, während andererseits die Nichtbromierbarkeit von *Äthylen* oder *Acetylen* durch das Fehlen eines genügend beweglichen Wasserstoffatomes bedingt ist, das mit der Gruppe CH_2CONH— aus dem primären Anlagerungsprodukt, das hier infolge des vorhandenen ungesättigten Charakters entstehen kann, als Acetamid austreten könnte. Die Tatsache der Bromierbarkeit (und Chlorierbarkeit) des *Thiophens* zeigt, daß bei ihm beide Bedingungen erfüllt sind, daß es nicht nur ein bzw. (wie die Bildung von Dibromthiophen beweist) zwei genügend bewegliche Wasserstoffatome, sondern auch einen entsprechend ungesättigten Charakter besitzt, und das war eigentlich nicht ohne weiteres vorauszusehen.

Mit vollem Recht bezeichnet schon V. Meyer[1]) das Thiophen als eine echte *aromatische* Verbindung, indem er als Bedingungen für den aromatischen Charakter eines Körpers leichte Nitrierbarkeit, Sulfurierbarkeit, Bromierbarkeit und Überführbarkeit in Ketone durch Säurechloride und Aluminiumchlorid aufstellt. Es verhält sich aber auch in anderer Beziehung wie ein echtes Benzolanaloges, vor allem darin, daß seine Alkylhomologen durch Permanganat zu Thiophencarbonsäuren oxydiert werden; hierdurch, wie besonders durch die außerordentliche Schwierigkeit seiner Hydrierung[2]) erweist es sich als ein ebenso gesättigter Körper wie das Benzol. Seiner üblichen Formel nach wäre das Thiophen als ein ungesättigtes, cyclisches *Sulfid* aufzufassen; indessen fehlen ihm die markantesten Eigenschaften der Sulfide, da es Halogenalkyle nicht zu addieren vermag, und da von den normalen Oxydationsprodukten der Sulfide ein Sulfoxyd

[1]) V. Meyer, a. a. O. S. 276.

[2]) Die offenbar nicht nur auf der leichten Vergiftung der Katalysatoren beruht.

Digitized by Google

des Thiophens gar nicht und von Sulfonen bisher nur solche von di- und tetraphenylierten Thiophenen[1]) gewonnen werden konnten. Denn die Konstitution der bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Thiophen erhaltenen Körper ist noch durchaus nicht sicher.[2])

Auch in ihren physikalischen Eigenschaften gleichen das Thiophen und die meisten seiner Derivate dem Benzol und dessen Abkömmlingen weitgehend, so besonders im Siedepunkt und im Geruch. Dieser letzte Umstand, der theoretisch bisher noch nicht gedeutet wurde, ist einigermaßen auffallend. Nach der vor kurzem veröffentlichten, recht plausiblen Annahme von L. Ruzicka[3]) kommt Geruch dadurch zustande, daß gewisse mehr oder weniger reaktionsfähige Gruppen der betreffenden Riechstoffe, die als *osmophore Gruppen* bezeichnet werden, mit sogenannten *Osmozeptoren* der Nasenschleimhaut reagieren, wodurch sie fixiert werden. Wenn nun auch im allgemeinen aus Gleichheit des Geruches nicht auf analogen Bau der Konstitution zweier Körper geschlossen werden kann, so ist doch die Gleichheit des Geruches nicht nur zwischen Thiophen und Benzol selbst, sondern auch zwischen fast allen ihren Derivaten, z. B. Mononitroderivaten, den Aldehyden und Ketonen, den Chlor- und Bromverbindungen, dem Thiophenin und Anilin usw. so groß, daß man daraus unbedingt auf eine analoge Konstitution beider schließen muß, insbesondere wenn man bedenkt, daß z. B. zwei äußerlich dem Thiophen so ähnliche Verbindungen, wie Furan und Pyrrol, sich im Geruch so wesentlich von ihm unterscheiden.[4])

[1]) Hinsberg, Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 1611 (1915).

[2]) Lanfry, Compt. rend. **153**, 73 (1911).

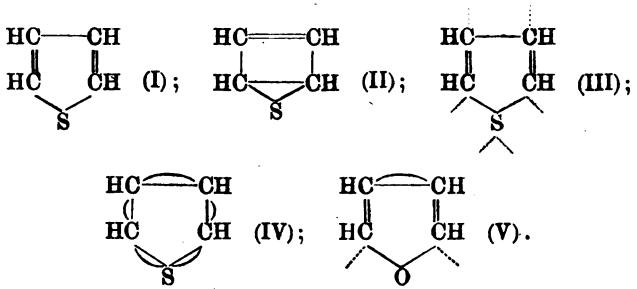
[3]) L. Ruzicka, Chem.-Ztg. **44**, 93, 129 (1920).

[4]) Ciamician [Ber. d. d. chem Ges. **22**, 27 (1888)] zieht auch aus der Differenz der Verbrennungswärmen, von Hexan und Benzol einerseits und von Äthylsulfid und Thiophen andererseits, sowie aus den Mol-Volumina und den Mol-Refraktionen den Schluß, daß Thiophen und Benzol analog gebaut sein müssen, gibt aber dabei der zentrischen v. Baeyerschen Formel den Vorzug.

Digitized by Google

Daß Thiophen und Benzol sich geruchlich gleich verhalten, zeigt, im Sinne der Annahme von Ruzicka, daß beide Körper gleiche osmophore Gruppen besitzen, die in gleicher Weise auf die Osmozeptoren einwirken. Das besagt, daß das Schwefelatom des Thiophens selbst den so empfindlichen Substanzen der Nasenschleimhaut gegenüber chemisch absolut reaktionsträge ist, ebenso reaktionsträge, wie im Benzol zwei Methingruppen, denn sonst müßte der Geruch verändert werden; das aber ist um so auffallender, als sulfidisch gebundener Schwefel offenbar wegen seiner ungesättigten und dadurch reaktionsfähigen Eigenschaften im allgemeinen geruchlich sehr stark, vor allem auch sehr viel stärker als analog gebundener Sauerstoff wirkt, wie es der intensive und meist recht unangenehme Geruch der Alkyl- oder Arylsulfide den gewöhnlichen Äthern gegenüber zeigt.

Aus all dem ergibt sich, daß das Thiophen ein ebenso *gesättigter* Körper ist wie das Benzol, eine Anschauung, die weder in der Formel von Kekulé (I) noch in der von Knops[1]) sowie von Kazay[2]) befürworteten Formel (II) zum Ausdruck kommt, wohl aber, wenn man unter Zugrundelegung der Kekuléschen Formel, wie man es auch beim Benzol getan hat, die Thielesche Theorie der Partialvalenzen anwendet. Denn da man annehmen muß, daß auch das ungesättigte, zweiwertige Schwefelatom Partialvalenzen aussendet, ergibt sich dann das



[1]) Knops, diese Annalen **248**, 175 (1888).
[2]) E. v. Kazay, Pharm. Post **41**, 993 (1908).

Digitized by Google

Bild der Formel (III); und da benachbarte Partialvalenzen sich zu inaktiven Doppelbindungen gegegenseitig absättigen, resultiert schließlich die Formel (IV) als Symbol eines völlig gesättigten Thiophens. Furan unterscheidet sich vom Thiophen außer durch den sehr verschiedenen, chloroformartigen Geruch, der offenbar durch den den Osmozeptoren gegenüber reaktionsfähigen Sauerstoff hervorgebracht wird, durch seine relativ leichte Hydrierbarkeit zum Furantetrahydrid; das ist leicht verständlich, da das im allgemeinen nicht oder doch nur sehr wenig ungesättigte ätherartige Sauerstoffatom offenbar keine Partialvalenzen oder doch nur solche sehr geringer Intensität aussendet, so daß keine völlige Absättigung der im Molekül vorhandenen Partialvalenzen eintreten kann, sondern zwei derselben, weil nicht benachbart, mindestens zum erheblichen Teile übrig bleiben und so dem Körper (Formel V) einen ungesättigten, reaktionsfähigen Charakter verleihen.

Daß im Thiophen die beiden α-ständigen Wasserstoffatome sehr viel reaktionsfähiger sind als die β-ständigen, steht mit dieser Formulierung durchaus im Einklang. Denn die inaktive Doppelbindung zwischen C und S wird natürlich einen anderen und zwar offenbar geringeren Grad der Festigkeit besitzen als diejenige zwischen C und C. Diese geringere Festigkeit gewisser inaktiver Doppelbindungen anderen gegenüber im Thiophen ist vielleicht auch der Grund, daß es, trotz seines im allgemeinen gesättigten Charakters, mit Acetchlor- bzw. bromamid wie ein ungesättigter Körper zu reagieren vermag, indem vielleicht, im Sinne von A. Wohl gesprochen, die durch das räumliche Nebeneinander der beiden Affinitätsfelder der ungesättigten, negativen Atome N̈.B̈r bedingte besonders hohe Additionsfähigkeit des Bromacetamids lockernd auf die inaktive C-S-Doppelbindung im Thiophen wirkt und so die Möglichkeit der Bildung des für die Bromierung primär erforderlichen Additionsproduktes bietet.

Digitized by Google

Versuche.

2-Chlorthiophen.

Zu 25 g Thiophen, das unter Rückfluß auf dem Wasserbad auf etwa 60° erhitzt wurde, wurden durch den Kühler im Laufe von etwa 45 Minuten 27 g (= 1 Mol) Acetchloramid gegeben. Dabei tritt Braunfärbung und bei jedem Eintragen heftiges Aufsieden ein. Nach völligem Eintragen wurde noch 15 Minuten weiter erhitzt. Beim Erkalten erstarrte das Ganze zu einem dicken, krystallinen Brei. Mit Wasser schied sich ein schweres Öl ab; es wurde natronalkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Mit den Dämpfen ging ein gelbliches Öl über, das nach der Aufnahme in Äther mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Der Äther wurde auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand zweimal vorsichtig fraktioniert. Dabei gingen 12 g Chlorthiophen bei 122—132° als farblose Flüssigkeit über. Ausbeute = 33 Proz. der Theorie.

0,0995 g gaben 0,1204 AgCl.

Ber. für C_4H_3ClS		Gef.
Cl	29,80	29,93

2,5-Dichlorthiophen.

In gleicher Weise wie beim Monochlorthiophen wurden 12 g Thiophen mit 40 g (= 3 Mol) Acetchloramid behandelt. Auch die Aufarbeitung geschah wie dort. Mit den Wasserdämpfen gingen 18 g eines gelblichen Öles über, das beim Fraktionieren 8 g eines bis 160° siedenden Vorlaufes ergab. Das Höhersiedende lieferte bei zweimaliger Fraktionierung folgende Fraktionen:

1. 155—164°	3 g	trüb
2. 164—174°	4 „	gelblich
3. 174—190°	1 „	gelb.

Bei der Chlorierung ist also in der Hauptsache ein Gemisch von Mono- und Dichlorthiophen entstanden,

Digitized by Google

aus dem reines Dichlorthiophen (Fraktion 2) nur in Menge von 4 g = 18 Proz. der Theorie isoliert werden konnte. Höher chlorierte Produkte entstanden praktisch gar nicht.

Analyse von Fraktion 2:

0,1790 g gaben 0,3400 AgCl.

Ber. für $C_4H_2Cl_2S$		Gef.
Cl	46,33	46,99

2-Bromthiophen.

1. 50 g aus Chloroform krystallisiertes, wasserfreies Acetbromamid wurden bei — 5° in 200 g Aceton gegeben und dazu unter weiterer guter Kühlung 60 g (= 2 Mol) Thiophen gefügt. Nach 65stündigem Stehen, wobei die Temperatur nicht über 6° stieg, wurde mit Wasser versetzt, das dabei ausfallende, dunkelbraune Öl mehrfach mit Wasser gewaschen, mit verdünntem Natron übergossen und mit Wasserdampf destilliert. Nach dem Trocknen des übergehenden Öles mit Chlorcalcium wurde fraktioniert. Bis 100° gingen 34 g fast reines Thiophen über; 19 g bei 100—160° siedende Teile gingen bei nochmaliger Fraktionierung im Vakuum zum größten Teile beim Siedepunkt des Bromthiophens, 49—52° bei 14 mm über.

2. Zu 60 g (= 2 Mol) Thiophen, das auf dem Wasserbade bis fast zum Sieden erhitzt wurde, wurden 50 g (= 1 Mol) wasserfreies, feingepulvertes Acetbromamid in 40—45 Minuten in kleinen Anteilen unter gleichzeitigem Schütteln gegeben. Weiterverarbeitung der dunkelbraunen Reaktionsmasse wie beim Chlorthiophen. Mit den Wasserdämpfen gingen unter Ammoniakentwicklung (Verseifung des entstandenen Acetamids) 75 g eines farblosen Öles über, das mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Durch Abdestillieren bei Atmosphärendruck wurden 34 g bis 90° siedendes, unverändertes Thiophen zurückgewonnen. Der höher siedende Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert.

Digitized by Google

Nummer	Siedetemp.	Druck	Menge
1	bis 47°	20 mm	1,5 g
2	47—53°	18 „	23,0 „
3	53—55°	18 „	3,0 „
4	55—80°	18 „	4,6 „
Rückstand	—	—	2,0 „

Fraktion 2 und 3 lieferten beide mit Sublimat und Natriumacetat *5-Brom-2-quecksilberchloridthiophen*[1]) vom Schmelzp. 225—226° nach vorherigem Sintern (angegeben = 225°) und erwiesen sich dadurch als *2-Bromthiophen*. Ausbeute demnach nach Abzug des zurückgewonnenen Thiophens = 26 g Bromthiophen aus 26 g Thiophen = 52 Proz. der Theorie. Dibromthiophen (Siedep. 91° bei 16 mm Druck) ist offenbar nur sehr wenig entstanden.

3. Auch mit Acetbromanilid läßt sich Thiophen bromieren. Die Ausbeute ist hier aber außerordentlich mäßig, offenbar weil bei der hohen Temperatur, die angewandt werden muß, das sehr labile Acetbromanilid zum erheblichen Teile der Selbstzersetzung anheimfällt.

Angewandt wurden 10 g Thiophen und 9 g frisch bereitetes Acetbromanilid, das in kleinen Anteilen in das zum Sieden erhitzte Thiophen eingetragen wurde. Soweit die eigene Reaktionswärme nicht ausreichte, wurde von Zeit zu Zeit durch äußere Wärmezufuhr dafür gesorgt, daß die Temperatur stets etwa 80° betrug. Aufarbeitung wie bei 2. Beim Fraktionieren ging viel unverändertes Thiophen über. Nur 1 g siedete bei 145—155° (Siedepunkt vom Bromthiophen 149—151°). Daß mindestens in der Hauptsache Bromthiophen vorlag, konnte durch die Bildung des bei 224—225° schmelzenden *5-Brom-2-quecksilberchloridthiophens* bewiesen werden.

[1]) Steinkopf u. Bauermeister, diese Annalen **403**, 68 (1916).

Digitized by Google

2,5-Dibromthiophen.

42 g (= $2^1/_2$ Mol) Acetbromamid wurden unter den gleichen Bedingungen wie beim Monobromthiophen (Versuch 2) zu 10 g Thiophen gegeben. Nach völliger Zugabe wurde noch 5 Stunden stehen gelassen und dann wie früher aufgearbeitet. Mit den Wasserdämpfen gingen 25 g Öl über, das beim Fraktionieren folgendes ergab

Nummer	Siedetemp.	Druck	Menge
1	bis 86°	16 mm	2,5 g
2	86—92°	„	17,5 „
3	92—100°	„	2,5 „
Rückstand	—	—	gering

Die Hauptmenge von Fraktion 2 ging bei 91° über. Sie erwies sich durch die Analyse als *Dibromthiophen.*

0,1023 g gaben 0,1590 AgBr.

Ber. für $C_4H_2Br_2S$		Gef.
Br	66,11	66,14

Die Ausbeute betrug 65 Proz. der Theorie. Werden nur *zwei* Moleküle Acetbromamid angewandt, so sinkt dieselbe auf 31 Proz.

[Mitteilungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu München.]

Über Additionsreaktionen mit nitrosen Gasen;

von *Heinrich Wieland.*

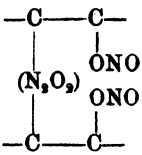
(Eingelaufen am 24. August 1920.)

Als ich unter diesem Titel vor 17 Jahren eine ausführliche Abhandlung in den Annalen[1]) veröffentlichte, führte mich das damals vorliegende und von mir neu

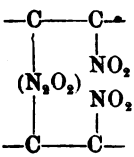
[1]) Diese Annalen **328**, 154 (1903); siehe auch diese Annalen **329**, 225 (1903); **340**, 63 (1905).

Digitized by Google

beigebrachte Material für die Addition von N_2O_3 an die Kohlenstoffdoppelbindung zur Aufstellung folgender Regel: Verbindungen mit einfacher Doppelbindung liefern *Nitrosite* (Bisnitrosonitrite) mit der Gruppe



solche mit konjugierten Doppelbindungen und solche mit einfacher, die einem Benzolkern benachbart steht, liefern *Pseudonitrosite* (Bisnitrosonitrokörper) mit der Gruppe



Diese Regel hat der weiteren Entwicklung des Gebiets nicht Stand gehalten. Schon das Pseudonitrosit des *Dicyclopentadiens*[1]), das sich nur gezwungen mit konjugierten Doppelbindungen formulieren läßt, steht ihr entgegen. Ganz und gar widerstreben ihr die Ergebnisse, die gemeinsam mit E. Blümich am *Cyclohexen* erhalten worden sind. Das schon von Baeyer dargestellte, nicht näher untersuchte und auch nicht analysierte Additionsprodukt von N_2O_3 an diesen Kohlenwasserstoff hat sich nämlich einwandfrei als *Pseudonitrosit* erwiesen. Äthylen selbst scheint nach den schönen Untersuchungen von Demjanow[2]), die mir erst sehr spät bekannt geworden sind, ein Nitrosit gleicher Art zu bilden. Das Derivat des Propylens ist durch Reduktion zum Propylendiamin von dem russischen Chemiker einwandfrei als Pseudonitrosit erkannt worden.

Es scheinen also bei der Anlagerung von N_2O_3 an ungesättigte Verbindungen ausnahmslos Pseudonitrosite gebildet

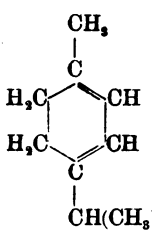
[1]) Wieland u. Stenzl, diese Annalen **360**, 299 (1908).

[2]) Zentralbl. **1899**, I, 1064; Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**, 275 (1900).

Digitized by Google

zu werden. Auch das von J. Schmidt[1]) untersuchte Trimethyläthylennitrosit gehört höchstwahrscheinlich dieser Gruppe an. Eine Stütze dieser Auffassung ergibt sich aus der zweiten der nachfolgenden Arbeiten (siehe S. 96). Aber an sich ist es schon unwahrscheinlich, daß unter den Bedingungen der Darstellung dieser Körper, bei Gegenwart von Salpetersäure, die immer entsteht, Ester der salpetrigen Säure existenzfähig sein sollen.

Eines der am längsten bekannten Nitrosite ist das von Wallach[2]) entdeckte Derivat des *Terpinens.* Obwohl es die Liebermannsche Reaktion nicht gibt und obwohl ihm die einfache Molekulargröße $C_{10}H_{16}O_3N_2$ zukommt, wird es von Wallach für ein echtes Nitrosit mit der Anordnung —NO und —O—NO gehalten. Da Terpinen als $\Delta^{1,3}$-Dihydrocymol



erkannt ist, also ein System konjugierter Doppelbindungen enthält, liegt hier ein Widerspruch gegen die alte Regel nach der anderen Seite hin vor. Dieser Widerspruch besteht in Wirklichkeit nicht. Gemeinsam mit F. Reindel habe ich nachgewiesen, daß Terpinennitrosit die beiden Addenden NO und NO_2 durch den Stickstoff gebunden enthält, daß es, wie nachstehend ausgeführt wird, auch dem Typ der Pseudonitrosite angehört.

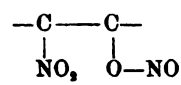
Die Anlagerung von N_2O_3 an die Kohlenstoffdoppelbindung ist fernerhin noch am *Stilben* (mit E. Blümich) und am *Dihydronaphthalin* (mit C. Reisenegger) studiert worden.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2323 (1902).

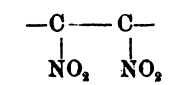
[2]) Diese Annalen **239**, 35 (1887).

Digitized by Google

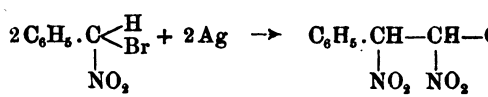
Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten hat auch die *Anlagerungsweise des Stickstoffdioxyds* eine weitere Bearbeitung erfahren. Dabei ist namentlich das von J. Schmidt[1]) zuerst dargestellte Derivat des Stilbens Gegenstand der Untersuchung gewesen, ein Glied der wohlbekannten Gruppe der „*Dinitrüre*", deren Konstitutionsbild ebenfalls im gleichen Sinne wie bei den Nitrositen, noch schwankend ist. Eine scharfe Entscheidung darüber, ob diese Dinitrüre als Nitronitrite



oder als echte Dinitrokörper



zu gelten haben, ist bisher nicht zu treffen gewesen. Es wurde nun gemeinsam mit F. Reindel die Verbindung aus Stilben und $2\,NO_2$ nach einer von J. Bewad[2]) angegebenen Variante der Wurtzschen Reaktion synthetisch dargestellt, nämlich durch Einwirkung von molekularem Silber auf Phenylbromnitromethan.



Damit ist die lange schwebende Frage nach der Struktur der Dinitrüre endgültig zugunsten der beiderseitigen Nitrobindung entschieden. Auch hier sprechen die oben angeführten Überlegungen gewichtig gegen die Nitritbindung.

In einer weiteren Abhandlung (III) wird über die Anlagerung der höheren Stickstoffoxyde an Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Bindung berichtet. Abhandlung IV hat die Konstitution der Furoxane zum Inhalt.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 623 (1901).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1231 (1906).

Digitized by Google

I. Die Anlagerung von N_2O_3 und N_2O_4 an ungesättigte Verbindungen;

von *Heinrich Wieland* und *Ewald Blümich.*

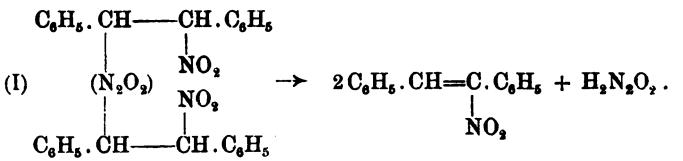
J. Schmidt[1]) hat in seinen Arbeiten über das Stilben das Additionsprodukt von N_2O_3 an diesen Kohlenwasserstoff beschrieben. Da wir den scharfen Beweis seiner Struktur als Pseudonitrosit vermißten, haben wir uns bemüht, ihn zu erbringen. Dabei hat sich ergeben, daß die Angaben von Schmidt in einem wichtigen Punkt der Berichtigung bedürfen. Schmidt beschreibt das Pseudonitrosit als krystallisierte Verbindung vom unscharfen Schmelzp. 195—197°. Wir haben nach seinen Angaben ein Produkt dieser Art erhalten, fanden aber, daß dieses offenbare Gemisch durch Ausziehen mit Aceton in zwei Substanzen zerlegbar ist, nämlich in das auch von Schmidt beschriebene *α-Diphenyldinitroäthan* und in das reine Pseudonitrosit. Dies erklärt sich so: Stilben hat ein großes Aufnahmevermögen für Stickstoffdioxyd, und wenn die aus Arsenik und Salpetersäure erzeugten Gase reich sind an NO_2, so ist die Anlagerung von N_2O_3 von einer solchen von N_2O_4 begleitet. Drängt man die Bildung von NO_2 durch Anwendung von verdünnterer Salpetersäure (D. 1,23) zurück, so kann die Bildung von Diphenyldinitroäthan fast vollständig unterdrückt werden. Man erhält in guter Ausbeute reines Pseudonitrosit. Stilbenpseudonitrosit schmilzt bei 132° unter Zersetzung. Den gleichen Schmelzpunkt gibt in einer früheren Arbeit Angeli[2]) für die auf dem gleichen Wege erhaltene Verbindung an, bezweifelt aber ihre Einheitlichkeit, da er keine stimmenden Analysen von ihr erhalten konnte.

Die Konstitution des Stilbenpseudonitrosits (Formel I) geht einwandfrei aus seiner Umsetzung mit alkoholischem

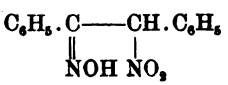
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 624, 3536 (1901).
[2]) Atti d. R. Acc. d. Lincei **1893**, I, 319.

Digitized by Google

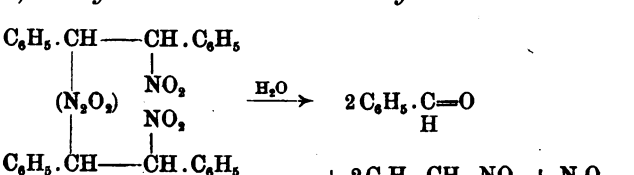
Kali hervor; es entsteht unter Abspaltung von untersalpetriger Säure *α-Nitrostilben.*



Eine andere charakteristische Reaktion der Pseudonitrosite, die Zerlegung in 2 Mol. Nitroxim



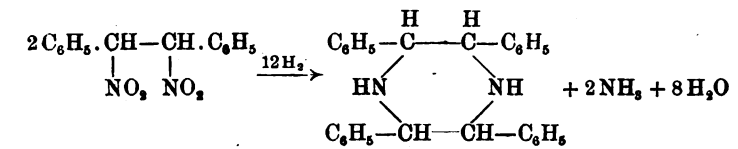
ließ sich nicht durchführen. Beim Erhitzen in Chloroform oder Alkohol wurde N_2O_3 wieder abgespalten und Stilben fast vollständig zurückgebildet. In dieser leicht erfolgenden Abgabe von N_2O_3 finden wir auch die Erklärung für das Eintreten der Liebermannschen Reaktion und für die Entstehung von *Diphenyldinitroäthan* beim Erhitzen des Pseudonitrosits in Eisessig, die J. Schmidt entdeckt hat. Aus reinem Material werden übrigens bei diesem, in der Gruppe der Pseudonitrosite allein stehenden Vorgang, den wir quantitativ untersucht haben, nur etwa 20 Proz. an Dinitrokörper gebildet. Wir glauben nicht, daß bei diesem Prozeß, so wie Schmidt annimmt, eine Oxydation im Spiel ist, vielmehr wird sich aus dem abgespaltenen N_2O_3 die NO_2-Komponente an das zurückgebildete Stilben zu der nicht dissoziablen Dinitroverbindung addieren. Bei dieser Spaltungsreaktion erhält man noch Stilben, außerdem findet eine Zerlegung des Pseudonitrosits statt zu *Benzaldehyd, Phenylnitromethan* und *Stickoxydul.*



Digitized by Google

Das Auftreten von Benzaldehyd ist schon von J. Schmidt festgestellt worden.

Es ist auf keine Weise gelungen, die Bindungsart der beiden NO_2-Gruppen in dem Additionsprodukt von NO_2 auf dem Wege der Reduktion sicher zu stellen. Auch das mildeste Hydrierungsmittel, der durch Palladiumschwarz aktivierte Wasserstoff, spaltet halbseitig Ammoniak heraus. Nach der Gleichung



entsteht in der Hauptsache *Tetraphenylpiperazin*, das gleiche Reduktionsprodukt, das J. Schmidt mit wesentlich stärkeren Mitteln (Zinkstaub und Essigsäure) gewonnen hatte. Die Bildung des Piperazins leistet keinen Beitrag für die Konstitutionsfrage, denn es kann ebensogut aus einem Nitronitrit, wie aus einer Dinitroverbindung hervorgehen. Mit F. Reindel wurde nun aus dem anscheinend noch nicht beschriebenen Phenylbromnitromethan durch Entbromung das symmetrische Diphenyldinitroäthan synthetisch dargestellt und damit der scharfe Beweis für die Struktur des Stilbendinitrürs erbracht. Die beiden Substanzen waren vollkommen identisch.

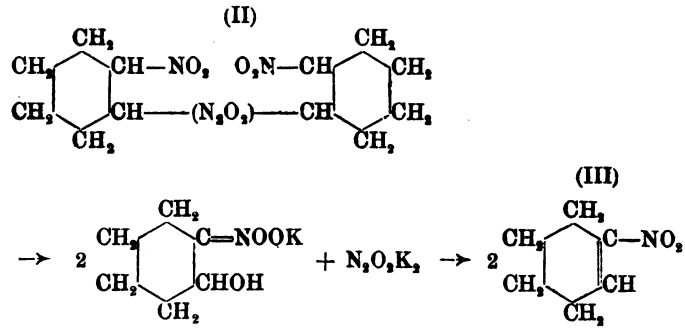
Das *Pseudonitrosit des Cyclohexens* ist von Baeyer zur Charakterisierung des Kohlenwasserstoffs dargestellt worden[1]), zum gleichen Zweck hat es später Ipatiew[2]) benutzt. Seine Analyse und die nähere Untersuchung standen aus. Durch alkoholisches Kali verliert Cyclohexenpseudonitrosit (Formel II) untersalpetrige Säure, es entsteht unter Aufnahme von KOH das Salz des *aci-Nitrocyclohexanols*, das beim Ansäuern nach bekanntem

[1]) Diese Annalen 278, 110 (1893).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3385 (1901).

Digitized by Google

Vorgang den ungesättigten Nitrokohlenwasserstoff, das *Nitrocyclohexen* liefert:



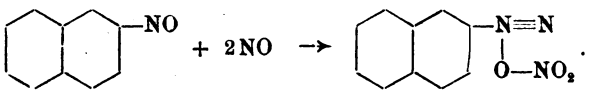
Nitrocyclohexen ist ein kaum gefärbtes, mit Wasserdampf leicht flüchtiges Öl von nitrobenzolartigem, dabei stechendem Geruch und von fast gleichem Siedepunkt wie das Benzolderivat (vgl. dazu die fast gleichen Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe selbst). Nitrocyclohexen ist die Grundsubstanz für verschiedene Nitroterpene, die namentlich durch die Arbeiten von Wallach und Pesci bekannt geworden sind. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure erfährt es die charakteristische Umwandlung aller Nitroäthylene in das gesättigte Oxim, in *Cyclohexanonoxim;* daneben entsteht auch das Keton selbst.

Leicht und ausgiebig erhält man Nitrocyclohexen durch Umsetzung der Mutterlaugen von der Darstellung des Pseudonitrosits mit verdünnter Lauge. Dabei wird aus dem darin enthaltenen 1,2-Dinitrocyclohexan salpetrige Säure abgespalten. Dinitrocyclohexan, dessen Isolierung nicht geglückt ist, scheint sehr zersetzlich zu sein und schon für sich salpetrige Säure abzugeben. Nur damit können wir erklären, daß auch mit ganz reinem NO_2 bei völligem Wasserausschluß aus Cyclohexen Pseudonitrosit erhalten wurde.

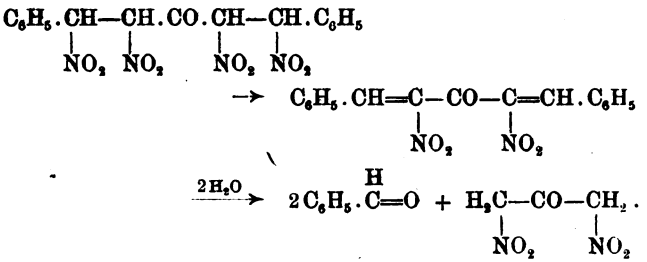
Die Reaktion des *Δ^2-Dihydronaphthalins* mit *Stickstoffdioxyd*, gemeinsam mit C. Reisenegger bearbeitet, besteht hauptsächlich in der Dehydrierung des Kohlen-

Digitized by Google

wasserstoffs zu *Naphthalin*. Als Nebenprodukt wurde *β-Naphthyldiazoniumnitrat* erhalten, das auf kompliziertem Wege entstanden sein muß. In ähnlicher Weise ist früher Dibenzoylmethan durch nitrose Gase in Dibenzoyldiazomethan übergeführt worden.[1]) Als unmittelbarer Generator der Diazoniumverbindung ist *β-Nitrosonaphthalin* anzunehmen, das analog dem Nitrosobenzol[2]) mit Stickoxyd in das Diazoniumnitrat übergehen dürfte.



Wir berichten schließlich noch über die ebenfalls von C. Reisenegger studierte Addition von NO_2 an *Dibenzalaceton*. Es bestand die Absicht, nach einer früher angegebenen Methode[3]), die auch oben erwähnt ist, aus dem Produkt der zweifachen NO_2-Anlagerung zweimal HNO_2 herauszunehmen und das so erwartete Dibenzaldinitroaceton in Benzaldehyd und das noch unbekannte symmetrische Dinitroaceton zu zerlegen.



Dibenzalaceton nimmt nun aber nur an einer Doppelbindung NO_2 auf zu einem schön krystallisierten farblosen Dinitrür, dem wir auf Grund der am Stilbendinitrür gewonnenen Kenntnisse die Konstitution (IV) geben. Hier ließ sich die beabsichtigte Reaktion halbseitig weiter führen. Mit feuchtem ätherischen Ammo-

[1]) Wieland u. Bloch, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2524 (1904); **39**, 1488 (1906).

[2]) Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 508 (1897).

[3]) Diese Annalen **328**, 184 (1903).

Digitized by Google

niak wurde das Dinitrür zerlegt in HNO_2, *Benzaldehyd* und *Benzalnitroaceton.*

(IV) $C_6H_5.CH(NO_2)-CH(NO_2).CO.CH=CH.C_6H_5$

$\xrightarrow[H_2O]{NH_3}$ $C_6H_5.\overset{H}{C}=O + NH_3NO_2H + CH_2(NO_2).CO.CH=CH.C_6H_5$.

Nebenbei war in geringem Umfang eine Spaltung in salpetrige Säure, Phenylnitroäthylen und Zimtsäure festzustellen.

$C_6H_5.CH(NO_2)-CH(NO_2).CO.CH=CH.C_6H_5$

$\xrightarrow[H_2O]{NH_3}$ $C_6H_5.CH=C(NO_2)H + NH_3NO_2H + HOOC.CH=CH.C_6H_5$.

Versuche.

Stilbenpseudonitrosit (Formel I).

10 g Stilben werden in 350 ccm Äther gelöst. In diese Lösung werden unter gelinder Kühlung mit Eis, so daß der Kohlenwasserstoff nicht zur Ausscheidung kommt, NO-reiche nitrose Gase eingeleitet, die man aus Arsenik und Salpetersäure von der Dichte 1,23 entwickelt. Die Lösung färbt sich nach und nach dunkelgrün und scheidet in reichlicher Menge die feinen Nadeln des Pseudonitrosits aus. Nachdem ein lebhafter Gasstrom 2—3 Stunden lang eingeleitet ist, läßt man noch weitere 2 Stunden in Eis stehen und saugt dann ab. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther gewaschen. Ausbeute ca. 9 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 123—124°. Durch zweimaliges kurzes Auskochen mit je 40 ccm Aceton wird dem Rohprodukt etwas beigemengtes α-Diphenyldinitroäthan entzogen. Der Rückstand zeigt dann den Schmelzp. 132°, der auch beim Umkrystallisieren einer Probe aus (viel) Aceton nicht überschritten wurde. Die Substanz ist jetzt rein.

Digitized by Google

0,1380 g gaben 0,3316 CO_2 und 0,0595 H_2O
0,1425 g „ 14,4 ccm Stickgas bei 23° und 699 mm Druck.
0,1478 g „ 14,6 ccm Stickgas bei 20° und 706 mm Druck.

	Ber. für $C_{28}H_{24}O_6N_4$	Gef.	
C	65,63	65,53	—
H	4,69	4,82	—
N	10,94	10,71	10,83

Stilbenpseudonitrosit ist gleich den bekannten Pseudonitrositen in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Die Addenden NO und NO_2 sind in ihm verhältnismäßig locker gebunden. Daher zeigt es die Liebermannsche Reaktion mit Phenol und Schwefelsäure. Auch beim Kochen in absolutem Alkohol, wodurch in anderen Fällen eine Dissoziation zum monomolekularen Nitroxim erreicht wird, ergibt sich, nachdem alle Substanz gelöst ist, vollkommener Zerfall in Stilben und N_2O_3.

J. Schmidt hat an seinem, wohl zum großen Teil aus Diphenyldinitroäthan bestehenden Präparat die neuartige Reaktion einer scheinbaren intermolekularen Oxydation des Pseudonitrosits zu jener Verbindung entdeckt. Die reine Substanz zeigt das gleiche Verhalten. Beim Kochen in Eisessig wird in der Tat ein kleiner Teil des Materials unter Entwicklung nitroser Gase in Diphenyldinitroäthan verwandelt, und zwar entstehen die beiden Isomeren nebeneinander, die höher schmelzende α-Form in überwiegender Menge.

Wir haben die Reaktion quantitativ untersucht, indem wir 3,004 g Pseudonitrosit in 30 ccm Eisessig unter Durchleiten von Kohlendioxyd bis zur beendeten Spaltung (10 Minuten lang) kochten. Das in einer vorgeschalteten angesäuerten Jodkaliumlösung ausgeschiedene Jod gab ein Maß für die Menge des abgespaltenen Stickstoffdioxyds; es waren 9,6 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung zur Entfärbung nötig, entsprechend 0,123 g Pseudonitrosit, die glatt in Stilben und N_2O_3 zerfallen waren. Beim Erkalten krystallisierten 0,327 g glänzender weißer Nadeln aus, die bei 222° unter Zersetzung schmolzen und beinahe reiner Dinitrokörper waren. Beim Einengen der

Digitized by Google

Eisessiglauge krystallisierten 0,66 g Stilben aus. Schmelzpunkt 117—118°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 124—125°. Schließlich wurde der Eisessig im Vakuumexsiccator über Ätzkali und Schwefelsäure vollends entfernt. Dem mit Öl durchsetzten Rückstand wurden die öligen Bestandteile mit wenig Äther-Gasolin (1:1) entzogen. Die zurückbleibenden Krystalle (ca. 0,2 g) schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 146° und erwiesen sich als identisch mit dem β-Diphenyldinitroäthan von J. Schmidt (Schmelzp. 150—152°).

Aus dieser Untersuchung geht hervor, daß in kochendem Eisessig nur ein kleiner Teil des Pseudonitrosits unter Abgabe des gesamten Stickstoffs in Stilben zurückverwandelt wird, nämlich die obigen 0,123 g und die der Bildung der beiden Diphenyldinitroäthane äquivalente Menge, das sind etwa 0,5 g, im ganzen also 20—25 Proz. der eingesetzten Menge. Diesen 0,623 g Pseudonitrosit dürften nur 0,4 g Stilben entsprechen, während 0,66 g gewogen wurden. Die Differenz erklärt sich daraus, daß sowohl im auskrystallisierten Stilben, als namentlich in den Laugen noch weitere Mengen an Dinitroverbindung enthalten waren. Sicherlich übersteigt der Betrag der totalen Spaltung nicht die Höhe von 30 Proz.

In der Hauptsache zerfällt das Molekül unter der Wirkung des siedenden Eisessigs in Stickoxydul, Benzaldehyd und Phenylnitromethan. Vgl. S. 76.

Der Äther-Gasolinlösung von oben wurde durch anhaltendes Schütteln mit Bisulfitlösung der *Benzaldehyd* entzogen, dessen Auftreten schon von J. Schmidt festgestellt ist und den wir als Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 152° nachgewiesen haben. Dann wurde längere Zeit mit 10prozentiger Natronlauge ausgeschüttelt. Beim Ansäuern unter Kühlung wurde in reichlicher Menge aci-*Phenylnitromethan* krystallinisch gefällt und als solches durch seine Eisenchloridreaktion, das Kuppelungsprodukt mit Diazobenzol, sein in überschüssiger Lauge schwer

Digitized by Google

lösliches Natriumsalz und endlich durch die Umlagerung zum Phenylnitromethan scharf erkannt.

Neben den beschriebenen Produkten haben wir einige Male beim Eingießen der eingeengten Eisessigmutterlauge in die fünffache Menge Wasser einen aus Alkohol in derben hellgelben Prismen krystallisierenden Körper vom Schmelzp. 99—100° in geringer Menge erhalten, dessen Stickstoffbestimmung auf das Acetat des Diphenylnitro-äthylalkohols stimmte,

$$C_6H_5.CH(OCOCH_3).CH(NO_2).C_6H_5,$$

eines Körpers, dessen Auftreten bei der Reaktion sehr wahrscheinlich ist.

0,0944 g gaben 4,18 ccm Stickgas bei 18° und 695 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{15}O_4N$	Gef.
N	4,90	4,75

Den Schmelzpunkt des α-Diphenyldinitroäthans fanden wir direkt bei 222°, durch mehrfaches Umkrystallisieren stieg er auf 226°, während ihn J. Schmidt zu 234—235° angibt.

Mit voller Sicherheit geht die Struktur des Stilbenpseudonitrosits aus der Reaktion der Einwirkung von alkoholischem Kali hervor. Wie alle Pseudonitrosite geht es dabei unter Abspaltung von untersalpetriger Säure in den ungesättigten Nitrokörper (*α-Nitrostilben*)[1]) über. 2 g Pseudonitrosit werden mit 10 ccm Methylalkohol übergossen, dann fügt man 4 ccm 20 prozentiges methylalkoholisches Kali zu und erwärmt vorsichtig, bis eine Probe auf Wasserzusatz klar bleibt. Es läßt sich jetzt in der Lösung nach dem Ansäuern auf Grund der langsam erfolgenden Jodabscheidung aus KJ-Lösung untersalpetrige Säure nachweisen. Nach dem Verdünnen der ganzen Lösung fällt man unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure das Nitrostilben aus, das erst ölig herauskommt, beim Reiben aber bald fest wird. Es

[1]) Knoevenagel u. Walter, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4509 (1904); Meisenheimer, diese Annalen **355**, 224 (1907).

Digitized by Google

krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 75°.

39,955 mg gaben 2,25 ccm Stickgas bei 26° und 717 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{11}O_2N$	Gef.
N	6,22	6,58

Synthese des Diphenyldinitroäthans aus Phenylnitromethan. (In Gemeinschaft mit *F. Reindel.*)

Phenylnitromethan wird im hiesigen Laboratorium häufig nach der schönen Methode von W. Wislicenus[1]) vom Benzylcyanid aus als Übungspräparat dargestellt. Um ein reines Produkt in guter Ausbeute zu erhalten, empfiehlt es sich, das durch Verseifung des aci-α-Nitrobenzylcyanids gewonnene aci-Phenylnitromethannatrium unter Kühlung eben bis zur Kongobläuung anzusäuern. Dabei wird das freie aci-Phenylnitromethan krystallinisch gefällt. Wir lassen ihm über Nacht Zeit, sich in das stabile ölige Isomere umzulagern. Weitere Verarbeitung nach obiger Vorschrift. Destillation bei gutem Vakuum (nicht > 12 mm) in hoch angesetztem Claisenkolben gibt ein nahezu farbloses Präparat von ganz konstantem Siedepunkt.

Zur Darstellung von *Phenylbromnitromethan* werden 22,7 g aci-Phenylnitromethannatrium (in heißer alkoholischer Lösung aus Phenylnitromethan mit der berechneten Menge Äthylat erhalten) unter Kühlung und Umschütteln nach und nach in 500 ccm gesättigtes Bromwasser eingetragen; das Brom soll eben verbraucht werden. Das Reaktionsprodukt hat sich nach halbtägigem Stehen als bräunliches Öl vollkommen klar abgetrennt und kann ohne Äther leicht im Scheidetrichter geschieden werden. Nach dem Trocknen mit etwas geschmolzenem Chlorcalcium wird im Vakuum destilliert. Siedep. 131° bei 16 mm, 122° bei 10 mm Druck. Schwach gelb gefärbtes Öl, das sich beim Stehen nach einiger Zeit dunkler färbt. Der Geruch ist ähnlich dem des Phenyl-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1755 (1902).

Digitized by Google

nitromethans, dabei etwas stechend. Besonders rein und haltbarer wird die Verbindung erhalten, wenn man sie durch Eintragen von Phenylnitromethannatrium in die Chloroformlösung der berechneten Brommenge darstellt

4,311 mg gaben 6,167 CO_2 und 1,190 H_2O.
0,2112 g „ 0,1773 AgBr.

	Ber. für $C_7H_6BrO_2N$	Gef.
C	38,88	39,01
H	2,8	3,09
Br	37,03	37,50

Die Ausbeute an Phenylbromnitromethan beträgt 60—70 Proz. vom angewandten Natriumsalz. Im Destillationskolben bleibt ein rasch krystallisierender Rückstand, der mit Äther gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Schöne, farblose Nadeln vom Schmelzp. 212°. Die Substanz erwies sich als identisch mit dem von F. Heim[1]) bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Phenylnitromethan gefundenen *α,β,γ-Triphenylisoxazol.*

6,219 mg gaben 19,325 CO_2 und 2,867 H_2O.
5,418 mg „ 0,2401 ccm Stickgas bei 17° u. 722 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{15}ON$	Gef.
C	84,84	84,75
H	5,09	5,20
N	4,73	4,96

Die Umsetzung von Phenylbromnitromethan mit molekularem Silber geht sehr langsam vor sich; sie verläuft auch nicht einheitlich, und wir haben das Reaktionsprodukt Diphenyldinitroäthan nur in geringer Ausbeute erhalten. Nachdem die Identität mit dem Additionsprodukt von NO_2 an Stilben festgestellt war, hatten wir keinen Anlaß mehr, weitere Versuche zur Hebung der Ausbeute anzustellen. Von den herangezogenen Metallen reagiert molekulares Silber am besten, weniger gut Kupfer, mit Quecksilber entstehen quecksilberhaltige, gut krystallisierte Körper, die nicht untersucht wurden; Natrium greift auch die Nitrogruppe an.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 44, 2019 (1911).

Digitized by Google

5 g Phenylbromnitromethan werden, mit 5 ccm absolutem Äther verdünnt, mit 10 g molekularem Silber 8 Stunden lang auf der Maschine geschüttelt. Hierauf saugt man ab und wäscht den Rückstand so lange mit Äther, bis dieser farblos abläuft. Der in Äther schwer lösliche Dinitrokörper wird durch mehrstündige Extraktion mit diesem Lösungsmittel in der Hülse herausgeholt, er krystallisiert aus dem Äther in fast farblosen Nadeln aus, die bei 212° schmelzen, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmelzpunkt auf 225° erhöhen. Bei der gleichen Temperatur schmolz ein aus Stilben dargestelltes Präparat, ebenso die Mischung der beiden. Die Krystallform der beiden Substanzen war ebenfalls vollkommen gleich.

5,281 mg gaben 11,970 CO_2 und 2,263 H_2O.
5,550 mg „ 0,5106 ccm Stickgas bei 20° u. 723 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_4N_2$	Gef.
C	61,76	61,82
H	4,41	4,79
N	10,29	10,20

Bei der beschriebenen Anordnung wurden nach einer quantitativen Bestimmung des gebildeten Bromsilbers etwa 25 Proz. Phenylbromnitromethan umgesetzt und ungefähr 0,1 g an Reaktionsprodukt erhalten, das sind 13 Proz. der Theorie.

Aus Phenylnitromethannatrium und Jod gelang es nicht, nach Art der Diacetbernsteinestersynthese zum sym. Diphenyldinitroäthan zu gelangen. Bei Gelegenheit soll diese Reaktion noch untersucht werden.

Addition von N_2O_3 an Cyclohexen.

Cyclohexenpseudonitrosit (Formel II, S. 78.)

In die Lösung von 10 g frisch destilliertem Cyclohexen[1]) in 8 ccm absolutem Äther und 8 ccm Gasolin leitet man unter starker Kühlung die über Phosphor-

[1]) Das Präparat verdanken wir dem freundlichen Entgegenkommen der Direktion der Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen.

Digitized by Google

pentoxyd getrockneten, aus Arsenik und Salpetersäure D. 1,23 entwickelten nitrosen Gase bis zur Gewichtszunahme von 9 g ein. Die anfangs hellgrüne, allmählich tief dunkelgrün werdende Lösung scheidet langsam das Pseudonitrosit in sehr feinen farblosen Nadeln aus. Nach mehrstündigem Stehen im Kältegemisch saugt man ab und wäscht mit Äther. Ausbeute etwa 3 g. Das Rohprodukt schmilzt bei 142° unter Zersetzung. Cyclohexenpseudonitrosit läßt sich aus Chloroform, Aceton und ohne jede Veränderung sogar aus siedendem Eisessig umkrystallisieren; auch bei kurzem Kochen wird es darin nicht verändert. Der Schmelzpunkt des reinen Präparates liegt übereinstimmend bei 145° (Baeyer gibt für ein nicht gereinigtes und auch nicht analysiertes Präparat den Schmelzpunkt zu etwa 150° an).

Analyse der aus Eisessig umkrystallisierten Substanz:

0,1257 g gaben 0,2108 CO_2 und 0,0727 H_2O.

0,1842 g „ 23,9 ccm Stickgas bei 16,5° u. 703 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_6N_4$	Gef.
C	45,57	45,73
H	6,33	6,47
N	17,72	17,59

Durch methylalkoholisches Kali wird Cyclohexenpseudonitrosit glatt in Hyponitrit und Nitrocyclohexen gespalten.

Nitrocyclohexen (Formel III).

Zur präparativen Darstellung dieser Verbindung zersetzt man die Mutterlaugen von der Gewinnung des Pseudonitrosits mit Alkali. Diese Laugen enthalten, wie in vielen analogen Fällen, ein nicht isolierbares, zersetzliches Anlagerungsprodukt von $2NO_2$, ein Dinitrocyclohexan, aus dem Alkalien leicht salpetrige Säure abspalten. Man verdünnt die Laugen mit Äther und schüttelt sie unter guter Kühlung so lange mit 5prozentiger Natronlauge durch, bis keine salpetrige Säure mehr abgespalten wird (Probe). Dann wird der Äther abdestilliert, der Rückstand mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat

Digitized by Google

ausgeäthert, die Ätherlösung mit Chlorcalcium getrocknet und ihr Inhalt im Vakuum destilliert. Nach einem geringen Vorlauf geht die Hauptmenge bei 99—101° (14 mm) über. Erneute Destillation gab den Siedep. 100° bei 14 mm Druck.

0,1194 g gaben 0,2496 CO_2 und 0,0780 H_2O.
0,1104 g „ 10,8 ccm Stickgas bei 17° und 709 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_9O_2N$	Gef.
C	56,77	57,01
H	7,09	7,31
N	11,02	10,74

Nitrocyclohexen ist ganz schwach gelb gefärbt, schwerer als Wasser und riecht nicht unähnlich dem Nitrobenzol. Jedoch macht sich schon in der Kälte eine geringe Reizwirkung bemerkbar, die im heißen (d. h. konz.) Dampf heftig zum Ausdruck kommt. Brom wird in Chloroformlösung sofort entfärbt. Das noch nicht näher untersuchte Dibromid ist fest.

Bei der Reduktion des Nitrocyclohexens mit Zinkstaub in 90 prozentiger Essigsäure, die wegen der Heftigkeit der Einwirkung unter Eiskühlung vorgenommen wurde, entstand Ammoniak (neben Cyclohexanon) und Cyclohexanonoxim. Das Cyclohexanonoxim wurde zur Reinigung mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat ätherte man nach Zugabe von Kochsalz aus und krystallisierte das Oxim aus Ligroin um. Schmelzp. 88—89°. Beim Kochen mit Salzsäure wurde Hydroxylamin abgespalten, gleichzeitig trat der charakteristische Geruch des Cyclohexanons auf.

Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Cyclohexen.

Leitet man in die Lösung von 2 g Cyclohexen in 3 g Gasolin unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit und starker Kühlung 2,6 g NO_2 ein, so scheidet sich unter intensiver Dunkelgrünfärbung ein schweres Öl ab. Bald beginnen auch feine farblose Krystalle aufzutreten, die durch Schmelzpunkt und Reaktionen als

Digitized by Google

Pseudonitrosit erkannt wurden. Es ist anzunehmen, daß entweder als Folge einer Oxydation oder durch Zersetzung des primär gebildeten Dinitrocyclohexans — des zuerst auftretenden Öles — das für die Pseudonitrositbildung erforderliche NO entsteht. Aus dem Inhalt der Lösung läßt sich wie oben Nitrocyclohexen gewinnen.

Dihydronaphthalin und Stickstoffoxyde.
(Bearbeitet von *C. Reisenegger.*)

Zu einer Lösung von 10 g Dihydronaphthalin in 40 ccm Benzol und 10 ccm Gasolin läßt man unter Kühlung im Kältegemisch die Lösung von 7 g Stickstoffdioxyd in 10 ccm Benzol langsam zutropfen. Schon nach Zugabe der ersten Tropfen tritt Grünfärbung auf, ein Zeichen der dehydrierenden Wirkung des Stickstoffdioxyds. Nach einigem Stehen ist eine schwach gelbliche Fällung entstanden, die nach dem Absaugen und Waschen mit Äther rein weiß wird. $^1/_2$ g aus 10 g. Die Lauge enthält große Mengen von *Naphthalin.* Das in schlechter Ausbeute abgeschiedene Reaktionsprodukt verpufft heftig auf dem Platinblech. Es ist nicht einheitlich. Mit Wasser läßt sich daraus eine Lösung erhalten, die mit β-Naphthol kuppelt, beim Erwärmen Stickstoff entwickelt, in der ferner Salpetersäure mit Nitron nachzuweisen war. Beim Umkochen des wäßrigen Auszugs wurde β-Naphthol isoliert, nachgewiesen durch Schmelzpunkt, Mischprobe. Der wasserlösliche Bestandteil des Reaktionsprodukts ist also *β-Naphthyldiazoniumnitrat.* Der in Wasser unlösliche Körper zeigt die Reaktionen des Pseudonitrosits, ist sehr schwer in organischen Lösungsmitteln löslich, daher jedenfalls dimolekular, und wird durch alkoholisches Kali unter Abspaltung von untersalpetriger Säure zersetzt (Jodreaktion). Er schmilzt unter starker Zersetzung bei 120—130°.

Die Substanz, die auch beim Einleiten von N_2O_3 in eine Lösung von Dihydronaphthalin entsteht, ist nicht rein erhalten worden. Es wären dazu größere Mengen

Digitized by Google

des schwer zugänglichen Kohlenwasserstoffs erforderlich gewesen, die uns nicht zur Verfügung standen. Die Analysen ergaben zu viel Kohlenstoff und zu wenig Stickstoff.

Dibenzalaceton und Stickstoffdioxyd.
(Bearbeitet von *C. Reisenegger.*)

10 g Dibenzalaceton werden in der eben erforderlichen Menge gleicher Raumteile Benzols und absoluten Äthers gelöst und unter guter Kühlung tropfenweise mit 6 g flüssigem Stickstoffdioxyd versetzt. Nach kurzer Zeit fällt das Dinitrür (Formel IV, S. 80) aus. Nach einigem Stehen saugt man ab, wäscht mit Äther und krystallisiert unter vorsichtigem Erwärmen aus wenig Benzol um. Schmelzp. 127°, bei 129° Zersetzung. Die Ausbeute ist ziemlich gering.

0,1849 g gaben 0,4237 CO_2 und 0,0726 H_2O.
0,0833 g „ 6,2 ccm Stickgas bei 15° und 714 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_5N_2$	Gef.
C	62,58	62,50
H	4,29	4,39
N	8,59	8,27

Spaltung des Dinitrürs in Benzalnitroaceton und Benzaldehyd.

10 g Substanz werden in 250 ccm Benzol unter schwachem Erwärmen gelöst, dazu setzt man die gleiche Raummenge *feuchten* Äthers und läßt nun unter Schütteln langsam starkes methylalkoholisches Ammoniak zutropfen so lange, bis kein gelber Niederschlag mehr entsteht.

Nach einer Stunde saugt man ab und wäscht mit Äther aus. Das Ammoniumsalz des *aci-Benzalnitroacetons* wird so in einer Ausbeute von 60—70 Proz. der Theorie (5—6 g) erhalten. Im Filtrat ist in reichlicher Menge *Benzaldehyd* nachzuweisen. Um das freie Benzalnitroaceton darzustellen, wird das trockene Salz zuerst zur Entfernung von etwas beigemengtem Ammoniumnitrit mit wenig Wasser ausgelaugt; es ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Dann nimmt man in der nötigen Menge warmen Wassers auf, filtriert von geringen Schmieren

Digitized by Google

ab und säuert die gekühlte Lösung mit verdünnter Salzsäure an. Durch Zusatz von Kochsalz wird die Nitroverbindung in krystallinische Flocken verwandelt, die abgesaugt, getrocknet und dann aus wenig Benzol und Gasolin oder auch aus Alkohol umkrystallisiert werden. Manchmal ist es nötig, das Produkt durch Verreiben mit Äther vorzureinigen. Das reine Benzalnitroaceton krystallisiert in schönen, gelben Prismen vom Schmelzp. 84°.

0,2239 g gaben 14,8 ccm Stickgas bei 19° und 711 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_9O_3N$	Gef.
N	7,33	7,21

Harries[1]), der die Verbindung durch Kondensation von Nitroaceton mit Benzaldehyd zuerst dargestellt hat, gibt an, daß sie nach beginnender Sinterung bei 83° bei 87—88° schmelze.

Bei der Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf das Dinitrür wurde eine andere Form der Spaltung beobachtet. 2 g der Substanz wurden, mit wenig Alkohol übergossen, unter gelinder Kühlung mit 6 ccm 20prozentiger methylalkoholischer Kalilauge versetzt. Als eine Probe beim Verdünnen mit Wasser nichts mehr ausschied, wurde Wasser zugegeben, dann Kohlensäure eingeleitet, das ölig ausgeschiedene *Phenylnitroäthylen* in Äther aufgenommen und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Das Destillat erstarrte beim Abkühlen zu gelben Nadeln und besaß den charakteristischen stechenden Geruch des Phenylnitroäthylens. Beim Ansäuern der ausgeätherten Lösung mit Salzsäure wurde *Zimtsäure* erhalten, durch Schmelzpunkt und Mischprobe und durch ihren Äthylester nachgewiesen. In ganz analoger Weise ließ sich auch *Anisalnitroaceton*[2])

$$H_3CO.C_6H_4.CH{=}C(NO_2).CO.CH_3$$

nach den beiden gleichen Richtungen (Keton- und Säurespaltung) zerlegen.

[1]) Diese Annalen **319**, 254 (1901).

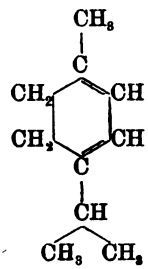
[2]) Wieland u. Bloch, diese Annalen **340**, 71 (1905).

Digitized by Google

II. Über das Nitrosit des Terpinens;

von *Heinrich Wieland* und *Fritz Reindel.*

Durch die Arbeiten von Wallach[1]), Amenomija[2]) und v. Auwers[3]) ist mit ziemlicher Sicherheit festgestellt, daß das vorher als einheitlich angesehene *Terpinen* ein Gemisch von mehreren isomeren Dihydrocymolen darstellt, daß aber der Bestandteil, der N_2O_3 zu dem krystallisierten Nitrosit anlagert, das sogenannte *α-Terpinen*, als 1,3-Dihydrocymol von der Konstitution



aufzufassen ist.

Bei der Reduktion des Terpinennitrosits hat man *Carvenonoxim* und *Carvenon* erhalten; NO und NO_2 müssen daher an die Doppelbindung zwischen 1 und 2 angelagert sein. Terpinennitrosit ist viel beständiger als die anderen bisher beschriebenen Additionsprodukte von N_2O_3 an ungesättigte Körper. Es schmilzt ohne Zersetzung (bei 155°) und kann in Eisessig längere Zeit, ohne Veränderung zu erleiden, gekocht werden. In organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Seine Eigenschaften sind also verschieden von denen der bisher beschriebenen Nitrosite und Pseudonitrosite. Im Gegensatz zu diesen besitzt es auch die einfache Molekulargröße $C_{10}H_{16}O_3N_2$, was wir durch kryoskopische Bestimmung in Eisessig in Bestätigung des Befundes von W. Biltz[4]) erneut fest-

[1]) Diese Annalen **356**, 220 (1907); **362**, 296 (1908); **374**, 224 (1910).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2020, 2730 (1905).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2411, 4427 (1909).
[4]) Dissertation Greifswald 1898.

Digitized by Google

gestellt haben. Es kann daher keine Bisnitrosogruppe im Terpinennitrosit enthalten sein, wie in den übrigen Verbindungen gleicher Zusammensetzung. Wir können uns Wallach[1]) nicht anschließen, wenn er trotz der vorliegenden Molekulargewichtsbestimmungen aus dem chemischen Verhalten entnimmt, daß die Verbindung bimolekular sei. Sie ist in Wirklichkeit monomolekular, und die Konstitutionsfrage muß auf dieser Grundlage erörtert werden.

Wie die Reduktion zu Carvenonoxim zeigt, befindet sich die Komponente NO in einer der Isonitrosogruppe nahestehenden Bindungsart am Kohlenstoffatom 2, wahrscheinlich nicht in dieser Form selbst, denn das Nitrosit ist in Alkalien nicht löslich. Für die Komponente NO_2 nimmt Wallach Nitritbindung —C—ONO am Kohlenstoff 1 an, da sich Terpinennitrosit mit Aminen unter Abspaltung von HNO_2 zu sogenannten Nitrolaminen —C——C— umsetzt.[2]) Analoge Körper entstehen aus den
NOH NHR
(bimolekularen) Nitrosaten —CH—C—, die dabei Sal-
NO ONO$_2$
petersäure verlieren.

Wenn die Auffassung von Wallach richtig wäre, so würde das Terpinennitrosit dem Typ der echten Nitrosite als halbmolekulare Verbindung angehören, was aus den in der voranstehenden Abhandlung besprochenen Gründen (S. 73) wenig wahrscheinlich ist. Aus der Tatsache, daß die bisherigen Reduktionsversuche beim Terpinennitrosit stets zur Herausnahme von mindestens der einen stickstoffhaltigen Gruppe geführt haben, kann kein Schluß auf deren Bindungsart gezogen werden. Es ist ja an mehreren Beispielen gezeigt worden, daß notorische 1,2-Dinitrokörper auch bei mildester Reduktion eine Nitrogruppe verlieren. Ja, es ist im vorliegenden

[1]) Diese Annalen **356**, 223 (1907).
[2]) Diese Annalen **241**, 315 (1887).

Digitized by Google

des schwer zugänglichen Kohlenwasserstoffs erforderlich gewesen, die uns nicht zur Verfügung standen. Die Analysen ergaben zu viel Kohlenstoff und zu wenig Stickstoff.

Dibenzalaceton und Stickstoffdioxyd.
(Bearbeitet von *C. Reisenegger.*)

10 g Dibenzalaceton werden in der eben erforderlichen Menge gleicher Raumteile Benzols und absoluten Äthers gelöst und unter guter Kühlung tropfenweise mit 6 g flüssigem Stickstoffdioxyd versetzt. Nach kurzer Zeit fällt das Dinitrür (Formel IV, S. 80) aus. Nach einigem Stehen saugt man ab, wäscht mit Äther und krystallisiert unter vorsichtigem Erwärmen aus wenig Benzol um. Schmelzp. 127°, bei 129° Zersetzung. Die Ausbeute ist ziemlich gering.

0,1849 g gaben 0,4237 CO_2 und 0,0726 H_2O.
0,0833 g „ 6,2 ccm Stickgas bei 15° und 714 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_5N_2$	Gef.
C	62,58	62,50
H	4,29	4,39
N	8,59	8,27

Spaltung des Dinitrürs in Benzalnitroaceton und Benzaldehyd.

10 g Substanz werden in 250 ccm Benzol unter schwachem Erwärmen gelöst, dazu setzt man die gleiche Raummenge *feuchten* Äthers und läßt nun unter Schütteln langsam starkes methylalkoholisches Ammoniak zutropfen so lange, bis kein gelber Niederschlag mehr entsteht.

Nach einer Stunde saugt man ab und wäscht mit Äther aus. Das Ammoniumsalz des *aci-Benzalnitroacetons* wird so in einer Ausbeute von 60—70 Proz. der Theorie (5—6 g) erhalten. Im Filtrat ist in reichlicher Menge *Benzaldehyd* nachzuweisen. Um das freie Benzalnitroaceton darzustellen, wird das trockene Salz zuerst zur Entfernung von etwas beigemengtem Ammoniumnitrit mit wenig Wasser ausgelaugt; es ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Dann nimmt man in der nötigen Menge warmen Wassers auf, filtriert von geringen Schmieren

Digitized by Google

ab und säuert die gekühlte Lösung mit verdünnter Salzsäure an. Durch Zusatz von Kochsalz wird die Nitroverbindung in krystallinische Flocken verwandelt, die abgesaugt, getrocknet und dann aus wenig Benzol und Gasolin oder auch aus Alkohol umkrystallisiert werden. Manchmal ist es nötig, das Produkt durch Verreiben mit Äther vorzureinigen. Das reine Benzalnitroaceton krystallisiert in schönen, gelben Prismen vom Schmelzp. 84°.

0,2239 g gaben 14,8 ccm Stickgas bei 19° und 711 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_9O_3N$	Gef.
N	7,33	7,21

Harries[1]), der die Verbindung durch Kondensation von Nitroaceton mit Benzaldehyd zuerst dargestellt hat, gibt an, daß sie nach beginnender Sinterung bei 83° bei 87—88° schmelze.

Bei der Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf das Dinitrür wurde eine andere Form der Spaltung beobachtet. 2 g der Substanz wurden, mit wenig Alkohol übergossen, unter gelinder Kühlung mit 6 ccm 20prozentiger methylalkoholischer Kalilauge versetzt. Als eine Probe beim Verdünnen mit Wasser nichts mehr ausschied, wurde Wasser zugegeben, dann Kohlensäure eingeleitet, das ölig ausgeschiedene *Phenylnitroäthylen* in Äther aufgenommen und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Das Destillat erstarrte beim Abkühlen zu gelben Nadeln und besaß den charakteristischen stechenden Geruch des Phenylnitroäthylens. Beim Ansäuern der ausgeätherten Lösung mit Salzsäure wurde *Zimtsäure* erhalten, durch Schmelzpunkt und Mischprobe und durch ihren Äthylester nachgewiesen. In ganz analoger Weise ließ sich auch *Anisalnitroaceton*[2])

$$H_3CO.C_6H_4.CH{=}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{C}}.CO.CH_3$$

nach den beiden gleichen Richtungen (Keton- und Säurespaltung) zerlegen.

[1]) Diese Annalen **319**, 254 (1901).

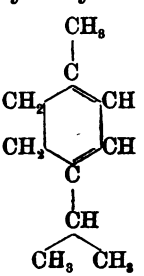
[2]) Wieland u. Bloch, diese Annalen **340**, 71 (1905).

Digitized by Google

II. Über das Nitrosit des Terpinens;

von *Heinrich Wieland* und *Fritz Reindel.*

Durch die Arbeiten von Wallach[1]), Amenomija[2]) und v. Auwers[3]) ist mit ziemlicher Sicherheit festgestellt, daß das vorher als einheitlich angesehene *Terpinen* ein Gemisch von mehreren isomeren Dihydrocymolen darstellt, daß aber der Bestandteil, der N_2O_3 zu dem krystallisierten Nitrosit anlagert, das sogenannte *α-Terpinen*, als 1,3-Dihydrocymol von der Konstitution



aufzufassen ist.

Bei der Reduktion des Terpinennitrosits hat man *Carvenonoxim* und *Carvenon* erhalten; NO und NO_2 müssen daher an die Doppelbindung zwischen 1 und 2 angelagert sein. Terpinennitrosit ist viel beständiger als die anderen bisher beschriebenen Additionsprodukte von N_2O_3 an ungesättigte Körper. Es schmilzt ohne Zersetzung (bei 155°) und kann in Eisessig längere Zeit, ohne Veränderung zu erleiden, gekocht werden. In organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Seine Eigenschaften sind also verschieden von denen der bisher beschriebenen Nitrosite und Pseudonitrosite. Im Gegensatz zu diesen besitzt es auch die einfache Molekulargröße $C_{10}H_{16}O_3N_2$, was wir durch kryoskopische Bestimmung in Eisessig in Bestätigung des Befundes von W. Biltz[4]) erneut fest-

[1]) Diese Annalen **356**, 220 (1907); **362**, 296 (1908); **374**, 224 (1910).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2020, 2730 (1905).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2411, 4427 (1909).
[4]) Dissertation Greifswald 1898.

Digitized by Google

gestellt haben. Es kann daher keine Bisnitrosogruppe im Terpinennitrosit enthalten sein, wie in den übrigen Verbindungen gleicher Zusammensetzung. Wir können uns Wallach[1]) nicht anschließen, wenn er trotz der vorliegenden Molekulargewichtsbestimmungen aus dem chemischen Verhalten entnimmt, daß die Verbindung bimolekular sei. Sie ist in Wirklichkeit monomolekular, und die Konstitutionsfrage muß auf dieser Grundlage erörtert werden.

Wie die Reduktion zu Carvenonoxim zeigt, befindet sich die Komponente NO in einer der Isonitrosogruppe nahestehenden Bindungsart am Kohlenstoffatom 2, wahrscheinlich nicht in dieser Form selbst, denn das Nitrosit ist in Alkalien nicht löslich. Für die Komponente NO_2 nimmt Wallach Nitritbindung —C—ONO am Kohlenstoff 1 an, da sich Terpinennitrosit mit Aminen unter Abspaltung von HNO_2 zu sogenannten Nitrolaminen —C——C— umsetzt.[2]) Analoge Körper entstehen aus den
NOH NHR
(bimolekularen) Nitrosaten —CH—C—, die dabei Sal-
NO ONO_2
petersäure verlieren.

Wenn die Auffassung von Wallach richtig wäre, so würde das Terpinennitrosit dem Typ der echten Nitrosite als halbmolekulare Verbindung angehören, was aus den in der voranstehenden Abhandlung besprochenen Gründen (S. 73) wenig wahrscheinlich ist. Aus der Tatsache, daß die bisherigen Reduktionsversuche beim Terpinennitrosit stets zur Herausnahme von mindestens der einen stickstoffhaltigen Gruppe geführt haben, kann kein Schluß auf deren Bindungsart gezogen werden. Es ist ja an mehreren Beispielen gezeigt worden, daß notorische 1,2-Dinitrokörper auch bei mildester Reduktion eine Nitrogruppe verlieren. Ja, es ist im vorliegenden

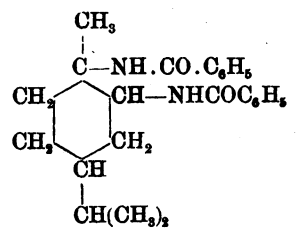
[1]) Diese Annalen **356**, 223 (1907).
[2]) Diese Annalen **241**, 315 (1887).

Digitized by Google

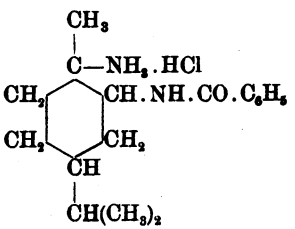
Fall sogar wenig wahrscheinlich, daß bei der Reduktion die Gruppe O—NO durch Wasserstoff ersetzt würde, da doch wohl der zugehörige Alkohol zu erwarten wäre.

Die Bindungsart des NO_2-Restes im Terpinennitrosit hat sich, unabhängig von allen derartigen Überlegungen, ganz scharf beweisen lassen durch die Methode der katalytischen Hydrierung. Das Nitrosit nimmt in Äther beim Schütteln mit Palladiumschwarz unter Wasserstoff ungefähr die für 6 Mol H_2 errechnete Menge des Gases auf. Gleichzeitig werden rund 25 Proz. des gesamten Stickstoffs als *Ammoniak* abgespalten. Daraus geht hervor, daß neben einer einwertigen Base ein *Diamin* entstanden sein muß, daß also in dem Nitrosit sowohl NO als NO_2 mit ihrem Stickstoff in direkter Bindung am Kohlenstoff stehen. Die Hydrierung verläuft durchaus nicht einheitlich, worauf schon die partielle Abspaltung von Ammoniak hindeutet. Es entsteht ein Basengemisch, das durch Destillation, selbst im Hochvakuum, nicht zu zerlegen ist. Jedoch ist es durch Benzoylierung möglich gewesen, daraus das *Diamin* in zwei gut charakterisierten und analysierten Derivaten herauszuholen, nämlich als Dibenzoylderivat (I) und als Chlorhydrat der monobenzoylierten Base (II).

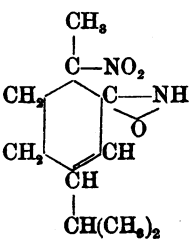
(I)



(II)



(III)

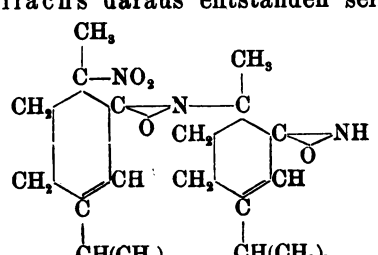


Digitized by Google

Terpinennitrosit wird demnach teilweise zu 1,2-Diaminohexahydrocymol hydriert. Es ergibt sich daraus eindeutig die Haftung der NO_2-Gruppe als Nitrogruppe und für das Nitrosit die Struktur (III), die, wie wir glauben, allen Eigenschaften des Stoffes gerecht wird. Um die Unlöslichkeit in Alkalien auszudrücken, ersetzen wir die Isonitrosogruppe durch den isomeren Komplex $-\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{C}-NH$, den der eine[1]) von uns schon in dem verwandten, monomolekularen Nitrosochlorid des Dicyclopentadiens angenommen hat. Die tertiär gebundene Nitrogruppe hat im Terpinennitrosit halogenartigen Charakter (Bildung der Nitrolamine), wie er häufig in Erscheinung tritt. So fassen wir die merkwürdige, von Wallach[2]) untersuchte Umsetzung mit alkoholischem Kali, bei der Nitrit entsteht, als intermolekulare Alkylierung auf und geben dem ebenfalls in Alkalien unlöslichen, benzoylierbaren Reaktionsprodukt $C_{20}H_{31}O_4N_3$ die Konstitution (IV).

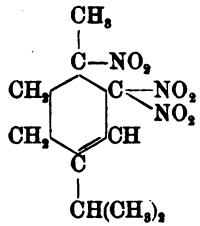
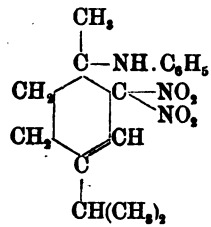
Die von Amenomija[3]) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Terpinennitrosit dargestellte Verbindung $C_{10}H_{15}O_6N_3$ ist zweifellos *1,2,2-Trinitrotetrahydrocymol* (V), entstanden durch die aus anderen Fällen[4]) bekannt gewordene Umwandlung der Oximgruppe in $>C<\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}$. Das Anilinderivat (VI) dürfte nach Art der Nitrolamine Wallachs daraus entstanden sein.

(IV)



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1494 (1906).
[2]) Diese Annalen **350**, 172 (1906).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2020 (1905).
[4]) R. Scholl, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 3490 (1896).

Digitized by Google

(V  (VI) 

Zum Schluß möchten wir die Vermutung äußern, daß auch das Amylennitrosit von J. Schmidt[1]), dem als einzigem noch die Konstitution eines wahren Nitrosits zugeschrieben wird, eine Nitrogruppe enthält, also zu den Pseudonitrositen zu zählen ist.

Versuche.

Das zur Untersuchung verwendete Terpinennitrosit war zum geringen Teil selbst dargestellt, der Hauptmenge nach von Schuchardt-Görlitz bezogen. Alle Präparate wurden mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Ihr Schmelzpunkt lag bei 153—154°. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Reinheit.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_5N_2$	Gef.
N	13,21	13,40

Die Ergebnisse der von W. Biltz[2]) ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen wurden vollauf bestätigt.

Lösungsmittel: Eisessig.

0,1499 g in 15,62 g ergaben eine Depression um 0,169°.
0,2541 g „ 15,62 g „ „ „ „ 0,296°.
0,3443 g „ 15,62 g „ „ „ „ 0,394°.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_5N_2$	Gef.		
Mol.-Gew.	212	221	214	218

Zum Unterschied von allen anderen bimolekularen nitrositartigen Verbindungen, die ja alle die Gruppe —C—N_2O_2—C—, die Bisnitrosogruppe enthalten, nimmt man beim Terpinennitrosit in keinem Falle auch nur vorübergehend das Auftreten von Färbungen wahr, wie

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2323 (1902).
[2]) Dissertation Greifswald 1898.

Digitized by Google

sie für die Dissoziation der Bisnitrosogruppe charakteristisch sind. Terpinennitrosit ist gegen dissoziierende Einflüsse fast völlig passiv. Wir haben 5 g davon $1^1/_2$ Stunden lang in Eisessig gekocht und hiernach den größten Teil der Substanz unverändert gefunden.

Die Hydrierung des Terpinennitrosits.

Es wurden jeweils 5 g reines Nitrosit, in 40 ccm Äther suspendiert, mit 0,5 g Palladiumschwarz unter Wasserstoff geschüttelt. In die verwendete Birne war seitlich ein Zuleitungsrohr eingeschmolzen, das eine bequeme Füllung des Apparates mit Wasserstoff gestattet und das bei der Hydrierung abgespaltene Ammoniak mühelos bestimmen ließ. Um NH_3-Verlust durch Diffusion zu verhindern, war zwischen Birne und Wasserstoffbehälter ein kleines, mit n-Schwefelsäure beschicktes Waschröhrchen eingeschaltet. Zu Anfang wird der Wasserstoff sehr rasch aufgenommen, später verzögert sich der Verbrauch. Nach 12 Stunden ist die Hydrierung zum Stillstand gekommen. Vorher hat man das gebildete Ammoniak einmal durch Wasserstoff verdrängt und in n-Schwefelsäure übergeleitet. Nach Abschluß der Hydrierung ist dieses in ausgiebiger Weise geschehen. Der Wasserstoffverbrauch betrug rund 2800 ccm (für $6 H_2$ ber. 3 Liter). An Ammoniak wurden durch Titration im Mittel von 6 Versuchen 0,2 g bestimmt (für $1 NH_3$ ber. 0,4 g).

Aus der vom Palladium abfiltrierten, kaum gefärbten Ätherlösung, die mit dem Waschäther vereinigt wird, läßt sich durch Ausschütteln mit n-Salzsäure fast die gesamte Substanzmenge herausschütteln; ein kleiner neutraler Rückstand bleibt im Äther. Die durch starke Lauge aus der salzsauren Lösung freigemachten Basen konnten durch *fraktionierte Destillation* nicht getrennt werden. Selbst im Hochvakuum bei einem Druck von < 1 mm ging um 100° nur ein kleiner Teil eines dicken farblosen Öls über, das begierig aus der Luft Kohlen-

Digitized by Google

dioxyd anzog und nach der Stickstoffbestimmung im wesentlichen wohl aus 2-Hexahydrocymylamin bestand, vermischt mit einem kleinen Anteil der zweiwertigen Base.

	Ber. für $C_{10}H_{21}N$	$C_{10}H_{22}N_2$	Gef.	
N	9,04	16,49	10,97	10,78

Schon bei dieser Temperatur hatte sich der Rückstand zu einer bräunlichen, harzigen Masse zersetzt, eine Erscheinung, die auf die lockere Haftung der Aminogruppe in 1 zurückzuführen sein dürfte. Versuche, das Basengemisch mit Hilfe der *Goldsalze* und des *Pikrats* zu zerlegen, waren resultatlos. Goldchlorid wird von einem Teil des Produkts zu Metall reduziert. Günstiger verlief die *Benzoylierung*, die nach Schotten-Baumann mit einem Überschuß von Benzoylchlorid bei steter alkalischer Reaktion durchgeführt wurde. Das Benzoylierungsprodukt bildet ein braunes zähes Harz, das man nach häufigem Durchkneten mit Wasser mit wenig Äther anreibt. Ein kleiner Teil, der als farbloses Pulver ungelöst bleibt, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 165°. Bei wiederholter Krystallisation steigt der Schmelzpunkt nicht höher.

3,450 mg gaben 0,245 ccm Stickgas bei 13° u. 708 mm Druck.
5,630 mg „ 0,3773 ccm „ „ 14° u. 709 mm „

	Ber. für $C_{24}H_{30}O_2N_2$	Gef.	
N	7,41	7,73	7,44

Die Analysen dieses Benzoylkörpers, der durch Alkalien zur Base verseift werden kann, lassen keinen Zweifel darüber, daß ihm ein Diamin zugrunde liegt. Das benzoylierte Monamin $C_{17}H_{25}ON$ enthält nur 5,4 Proz. N. Wir halten uns daher für berechtigt, in ihm das *Dibenzoyl-1,2-diaminohexahydrocymol* anzunehmen. Die Verbindung ist schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Es wurde weiter versucht, die Basen auf Grund ihrer verschiedenen Basizität, durch fraktioniertes Ausschütteln der ursprünglichen Ätherlösung mit n-Salzsäure zu trennen. Dabei ließen sich in der Tat die

Digitized by Google

ersten Fraktionen an der stärkeren Diaminbase anreichern. Die einzelnen Ausschüttelungen wurden mit 4—5 ccm n-Salzsäure vorgenommen. Durch vorsichtige Benzoylierung der vereinigten Fraktionen I und II in ganz schwach alkalischer Lösung entstand hier ein körniges Benzoylierungsprodukt, das, im Vakuumexsiccator scharf getrocknet und dann mit Äther angerieben, in reichlicher Menge einen krystallinischen Rückstand hinterließ, der sich aus siedendem Alkohol leicht zu feinen, farblosen Nadeln umkrystallisieren ließ. Die Substanz, die mehrfach dargestellt wurde, schmilzt gegen 290° unter Braunfärbung. Sie ist ein salzsaures Salz. Denn die Lösung in warmem Wasser scheidet mit Alkalien eine ölige Base ab, die, in Äther aufgenommen, mit ätherischer oder wenig wäßriger Salzsäure die ursprüngliche Substanz zurückgibt. Aus der vollständigen Analyse geht eindeutig hervor, daß man es mit dem Chlorhydrat des monobenzoylierten Diamins zu tun hat.

5,652 mg gaben 13,624 CO_2 und 4,498 H_2O.
5,622 mg „ 13,522 CO_2 „ 4,313 H_2O.
5,633 mg „ 0,4704 ccm Stickgas bei 17° u. 717 mm Druck
8,405 mg „ 3,893 AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{26}ON_2 \cdot HCl$	Gef.	
C	65,80	65,75	65,59
H	8,72	8,90	8,59
N	9,04	9,27	—
Cl	11,45	11,46	—

Aus einer nachfolgenden Fraktion haben wir durch Benzoylierung mit einem Überschuß an Benzoylchlorid in geringer Menge auch den oben beschriebenen Dibenzoylkörper noch erhalten, dessen Schmelzpunkt bis auf 163° (anstatt 165°) gebracht werden konnte.

4,392 mg gaben 0,2989 ccm Stickgas bei 16° u. 720 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{30}O_2N_2$	Gef.
N	7,41	7,68

Digitized by Google

III. Über die Anlagerung der höheren Stickstoffoxyde an die dreifache Kohlenstoffbindung;

von *Heinrich Wieland* und *Ewald Blümich.*

Die Art und Weise, wie N_2O_3 und N_2O_4 mit Acetylen und seinen Derivaten reagieren, ist bisher nur sehr wenig erforscht. Es liegt nur eine einzige Arbeit mit positivem Ergebnis vor, eine Untersuchung von J. Schmidt[1]) über die Addition von Stickstoffdioxyd an *Tolan.* Dabei sind zwei, wahrscheinlich stereoisomere Produkte erhalten worden, die ihr Entdecker mit Recht als *α,β-Dinitrostilbene* der Konstitution $C_6H_5.C(NO_2)=C(NO_2).C_6H_5$ auffaßt. Die Reaktion des Acetylens selbst verläuft komplizierter, was aus den Arbeiten von Baschieri, Testoni und Mascarelli[2]) hervorgeht und was wir selbst auch bei orientierenden Versuchen bestätigen konnten. Wir haben uns daher zuerst mit Derivaten jenes Kohlenwasserstoffs beschäftigt, um die Reaktionsweise der dreifachen Bindung genauer kennen zu lernen. Unser Versuchsmaterial war *Phenylacetylen, Tolan,* dessen Bearbeitung wir erwähnt haben, und *Phenylpropiolsäureester.* An diese drei Acetylenderivate lagert sich Stickstoffdioxyd unter Bildung der zu erwartenden Dinitroäthylene an. Phenylacetylen lieferte uns das sehr reaktionsfähige, prachtvoll krystallisierte, gelbe Phenyldinitroäthylen $C_6H_5 . C(NO_2)=CHNO_2$, während wir vom Phenylpropiolsäureester über ein merkwürdiges farbloses Primärprodukt zum *α,β*-Dinitrozimtsäureester gelangten. In diesem Vorprodukt sehen wir eine durch Partialvalenz zusammengehaltene Additionsverbindung, worüber vor kurzem schon Mitteilung ge-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 620 (1901).

[2]) Atti R. Acc. d. Linc. [5] **9**, I, 391; **10**, I, 442 (1901). Gazz. chim. **33**, II, 319 (1903).

Digitized by Google

macht worden ist[1]). Die Entscheidung darüber, ob den untersuchten Körpern die Konstitution von echten Nitroäthylenen zu geben ist, oder ob eine NO_2-Gruppe am Sauerstoff gebunden ist, ob also ein Enolnitrit vorliegt, haben wir auf dem Wege der Reduktion nicht treffen können. Die Reduktion ließ sich in keinem Falle so leiten, daß aller Stickstoff dem Material erhalten blieb; immer wurde eine NO_2-Gruppe als Ammoniak abgespalten. Immerhin schließen die Eigenschaften der Verbindungen eine Nitritgruppe vollkommen aus. Phenyldinitroäthylen löst sich z. B. in konz. Schwefelsäure ohne Veränderung, keine der Verbindungen macht aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod frei, und auch im übrigen spricht der ganze Habitus und alle Reaktionen einwandfrei für ihre Struktur als Dinitroäthylene.

Bei der Reduktion der Dinitrostilbene mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladiumschwarz wird hauptsächlich *Tetraphenylpiperazin* gebildet, das Reduktionsprodukt, das auch J. Schmidt[2]) unter Anwendung von Zinkstaub und Essigsäure erhalten hat. Daneben haben wir aus den beiden Isomeren das *Oxim des Desoxybenzoins* $C_6H_5.CH_2.C:(NOH).C_6H_5$ als Reduktionsprodukt isoliert. Darin erblicken wir einen ziemlich sicheren Beweis für die Struktur der beiden Stereoisomeren als Dinitroverbindungen. Denn ein halbseitiges Nitrit würde unter den angewandten Bedingungen wohl kaum in dieser Weise reduziert werden können.

Bemerkenswert ist das Verhalten der ganzen Gruppe gegen Alkalien, die eine fast momentane Zersetzung herbeiführen.

Phenyldinitroäthylen wird dabei teilweise gespalten in Benzonitril, Carbonat und Nitrit. Offenbar handelt es sich hierbei um eine der von Meisenheimer studierten

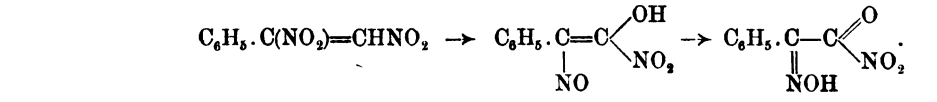
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 1343 (1920).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 620 (1901).

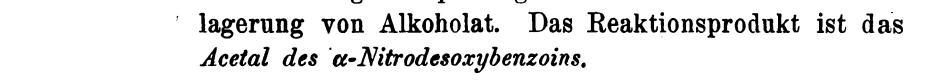
Digitized by Google

interessanten Umlagerungen ungesättigter Nitrokörper, die dadurch charakterisiert sind, daß eine Nitrogruppe unter Abwanderung von Sauerstoff in die Nitrosogruppe übergeht.



Der Zerfall dieses Zwischenprodukts in Benzonitril, Carbonat und Nitrit ergibt sich ohne weiteres.

Die beiden Dinitrostilbene werden durch alkoholisches Kali ebenfalls rasch angegriffen. Es wird zuerst, wofür eine Arbeit von Meisenheimer und Connerade[1]) über *Dinitroanthracen* vorbildlich ist, Alkoholat addiert. Dieser Addition folgt Abspaltung von Nitrit und erneute Anlagerung von Alkoholat. Das Reaktionsprodukt ist das *Acetal des α-Nitrodesoxybenzoins.*



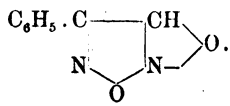
Als Nebenprodukt konnten wir das ebenfalls noch unbekannte α-Nitro-β-methoxystilben $C_6H_5.C(OCH_3)=C(NO_2).C_6H_5$ erhalten, das wohl durch Abspaltung von Methylalkohol aus dem Acetal, oder von Wasser aus dem Salz des Halbacetals $C_6H_5.C(OCH_3)OH.C=(NOONa).C_6H_5$ beim Ansäuern hervorgeht.

Während Stickstoffdioxyd verhältnismäßig leicht von der dreifachen Bindung aufgenommen wird, vom Phenylacetylen unter starker Wärmeentwicklung, ist die Addition von N_2O_3, im Einklang mit den Angaben von Schmidt, beim Tolan und auch beim Phenylpropiolsäureester nicht gelungen. Phenylacetylen reagiert indes auch mit Stickstofftrioxyd leicht und zwar sowohl in absoluten Lösungsmitteln mit gasförmigem N_2O_3, wie auch mit der aus wäßriger Nitritlösung freigemachten

[1]) Diese Annalen **330**, 145 (1904).

Digitized by Google

salpetrigen Säure. Das Reaktionsprodukt ist in beiden Fällen Phenylfuroxan



Dieser überraschende Vorgang kann nicht durch einfache Addition von 2 Mol NO an die dreifache Bindung erklärt werden, denn gegen Stickoxyd allein verhält sich Phenylacetylen vollkommen indifferent. Daß aber Phenylfuroxan aus dem Dinitrosokörper $C_6H_5.C(NO)=C(NO)H$ hervorgeht, wird wahrscheinlich gemacht durch die Wahrnehmung, daß in der mit N_2O_3 gesättigten Reaktionslösung ein tief dunkelgrüner Körper sich bildet, der mit dem Auskrystallisieren des Phenylfuroxans plötzlich verschwindet. Die Lösung ist dann vom gelösten Stickstoffdioxyd gelb gefärbt. So kommt man für den Vorgang zu der Auffassung, daß unter Anlagerung von 2 Mol N_2O_3 das Zwischenprodukt $C_6H_5.C(NO_2)(NO).C(NO_2)(NO)H$ entsteht, das unter Abspaltung von $2NO_2$ in Phenyldinitrosoäthylen übergeht, die Vorstufe des Phenylfuroxans. Über diese Verbindung wird in der nachstehenden Abhandlung noch gehandelt, in der auch die hier besprochenen Versuche wiedergegeben sind.

Addition von N_2O_4 an Phenylacetylen.
Phenyldinitroäthylen $C_6H_5.C(NO_2)=CHNO_2$.

In die im Kältegemisch gekühlte Lösung von 3 g Phenylacetylen in 7 ccm Äther und 7 ccm Gasolin leitet man in langsamem Strom und unter ständigem Umschütteln so lange reines, NO-freies Stickstoffdioxyd ein, bis die Zunahme 4 g beträgt. Gewöhnlich beginnt die Krystallisation des Anlagerungsproduktes schon ehe alles NO_2 eingeleitet ist, durch Reiben kann sie in jedem Fall eingeleitet werden. Nach einstündigem Stehen saugt man die derben gelben Krystalle ab und wäscht sie mit eiskaltem Äther-Gasolin (1:2) nach. Aus-

Digitized by Google

beute 1,5—2 g. Das Präparat ist schon rein. Für die Analyse ist es nochmals umkrystallisiert worden durch Lösen in wenig Äther und Zugabe von Gasolin. Dabei krystallisiert beim Abkühlen Phenyldinitroäthylen in prachtvollen großen, goldgelben Nadeln aus, die bei 81° ohne Zersetzung schmelzen. Erst gegen 100° beginnt die Substanz sich unter Gasentwicklung zu zersetzen.

0,1353 g gaben 0,2468 CO_2 und 0,0406 H_2O.
0,1287 g gaben 17,2 ccm Stickgas bei 19° und 711 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_6O_4N_2$	Gef.
C	49,48	49,75
H	3,09	3,36
N	14,43	14,62

Phenyldinitroäthylen ist in den meisten Lösungsmitteln spielend löslich, auch in Petroläther ziemlich leicht. Brom wird nicht aufgenommen. Auffallend ist die große Beständigkeit gegenüber konz. Schwefelsäure, in der es sich mit brauner Farbe löst. Durch Wasserzusatz wird es unverändert wieder ausgefällt.

Dagegen wirkt Alkali auf die gelöste Substanz augenblicklich zersetzend ein (wäßrige Laugen greifen sehr langsam an). Benetzt man eine Probe des Dinitrokohlenwasserstoffs mit einem Tropfen alkoholischen Kalis, so entweicht unter Erwärmung, Rotfärbung und Aufbrausen Kohlendioxyd. Es wurden als Spaltungsprodukte von Phenyldinitroäthylen durch Alkalien Carbonat, Nitrit und Benzonitril festgestellt. Bei diesem Versuch wurde die alkoholische Lösung zu überschüssigem alkoholischen Kali gegeben. Carbonat und Nitrit wurden in bekannter Weise ermittelt, das Benzonitril wurde der mit Wasser verdünnten Lösung durch Äther entzogen, mit Wasserdampf abgeblasen und durch seine Verseifungsprodukte nachgewiesen. Eine gleichzeitig verlaufende Umsetzung, bei der das orangerote Alkalisalz einer Säure entsteht, haben wir nicht aufklären können. Auch die Reduktion, die noch zu keinem greifbaren Ergebnis geführt hat, bedarf noch weiterer Bearbeitung.

Digitized by Google

Addition von N_2O_4 an Tolan.

Während es in keiner Weise gelungen ist, N_2O_3 an die dreifache Bindung des Tolans zur Anlagerung zu bringen, haben wir die Angaben von J. Schmidt über die Addition von N_2O_4 vollauf bestätigen können. Wir haben die beiden stereoisomeren α,β-Dinitrostilbene nach der von ihm gegebenen Vorschrift dargestellt und im Laufe der Untersuchung auch den prachtvollen roten Begleitkörper zur Analyse gebracht, den Schmidt kurz erwähnt.[1]) Darnach liegt in ihm ein *zweifach nitriertes Diphenylacetylen* vor. Die Verbindung, die am besten aus Eisessig umkrystallisiert wird, schmilzt bei 234°.

20,175 mg gaben 46,24 CO_2 und 6,055 H_2O.
0,1410 g gaben 13,8 ccm Stickgas bei 19° und 701 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_8O_4N_2$	Gef.
C	62,69	62,51
H	3,00	3,36
N	10,45	10,55

Die Reduktion der beiden Dinitrostilbene hat J. Schmidt mit Zinkstaub und Essigsäure ausgeführt und ist dabei unter Abspaltung von Ammoniak zum Tetraphenylpiperazin gekommen. Auch bei der viel milderen Hydrierung mit Wasserstoff und Palladiumschwarz in Äther ist die völlige Erhaltung des Stickstoffs am Kohlenstoff nicht durchführbar. Auch hierbei wird Ammoniak abgespalten und Tetraphenylpiperazin gebildet, dessen Chlorhydrat in beiden Fällen den von Schmidt angegebenen Schmelzpunkt 254—256° zeigte. Die Wasserstoffaufnahme entsprach der theoretischen. Die mit Salzsäure ausgeschüttelte Ätherlösung hinterläßt nach dem Verdunsten des Äthers in langen Nadeln das *Oxim des Desoxybenzoins.* Durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol wird der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt von 98° erreicht. Das Oxim ist in Natronlauge löslich, beim Kochen mit

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 622 (1902).

Digitized by Google

Säuren wird Hydroxylamin abgespalten. Mikroanalysen nach Pregl:

5,717 mg gaben 16,603 CO_2 und 3,283 H_2O.
6,430 mg „ 0,3822 ccm Stickgas bei 20,5° u. 724 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{13}ON$	Gef.
C	79,62	79,21
H	6,16	6,43
N	6,63	6,58

Einwirkung von alkoholischem Kali auf die beiden Dinitrostilbene.

(Mitbearbeitet von *H. Wagner.*)

Die Reaktion verläuft für die beiden Isomeren gleichartig. 2 g werden, in 10 ccm Methylalkohol suspendiert, mit 5 ccm 3,3n-methylalkoholischer Kalilauge versetzt. Schwache Erwärmung und geringe Rotfärbung. Nach einstündigem Schütteln auf der Maschine ist Lösung eingetreten. Eine Probe trübt sich auf Wasserzusatz nicht mehr. Man säuert nun mit wäßriger schwefliger Säure an, um die gebildete salpetrige Säure unschädlich zu machen, läßt den gelblichen Niederschlag absitzen, saugt ab, wäscht mit Wasser, trocknet und digeriert in der Kälte mit Methylalkohol. Dabei wird *α-Nitro-β-methoxystilben* mit gelber Farbe gelöst, während das *Acetal des α-Nitrodesoxybenzoins* fast rein zurückbleibt. Es wird aus kochendem Methylalkohol, in dem es schwer löslich ist, umkrystallisiert und so in schneeweißen, seidenweichen langen Nadeln analysenreiu gewonnen. Schmelzp. 202—203°.

0,1550 g gaben 0,3795 CO_2 und 0,0837 H_2O.
0,1287 g „ 5,8 ccm Stickgas bei 14° und 717 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{17}O_4N$	Gef.
C	66,89	66,80
H	5,92	6,00
N	4,88	5,01

Der methylalkoholische Auszug des Rohprodukts hinterläßt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine

Digitized by Google

Krystallisation, in der neben den farblosen Nadeln des Acetals die schönen gelben Prismen des Nitromethoxystilbens deutlich zu erkennen sind. Bei größeren Mengen gelingt eine mechanische Trennung der beiden Substanzen. Sie wird auch, wenn schon unter Schwierigkeiten, durch Extraktion mit wenig gasolinhaltigem Äther erreicht. Die Nitromethoxyverbindung wird schließlich durch Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol analysenrein erhalten. Schmelzp. 88—89°.

Mikroanalyse nach Pregl (ausgeführt von P. Weyland).

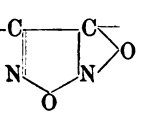
5,364 mg gaben 0,2646 ccm Stickgas bei 21° u. 723 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{13}O_3N$	Gef.
N	5,49	5,45

IV. Zur Konstitution der Furoxane (Glyoximperoxyde);

von *Heinrich Wieland.*

Durch die Untersuchungen von Wieland[1]) gemeinsam mit Semper und Gmelin ist die Sechsringformel der Glyoximperoxyde durch die Furoxanformel



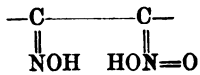
ersetzt worden. Die Beweise, die hier nicht ausführlich wiederholt werden sollen, liegen im wesentlichen in drei Reaktionen:

1. in den Beziehungen der Furoxane zu den Furazanen,

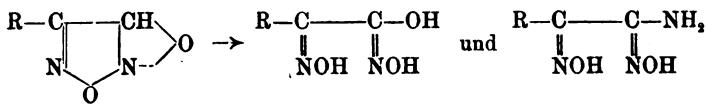
[1]) Diese Annalen **358**, 36 (1907); **367**, 52, 80 (1909); **375**, 297 (1910).

Digitized by Google

2. in der festgestellten Bildung eines Furoxanes aus einem aci-Nitroxim der Form

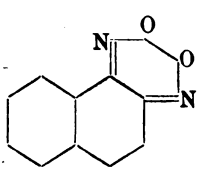


3. in den sehr ausführlich studierten Übergängen einseitig durch Wasserstoff substituierter Furoxane in die Gruppe der Isonitrosohydroxamsäure.



Die Gültigkeit der gegebenen Beweisführung ist in der folgenden Literatur anerkannt worden; man hat die von uns vorgeschlagene Konstitutionsänderung allgemein angenommen.

Zu einer weiteren Umgestaltung der Strukturformel ist nun in den letzten Jahren Green mit seinen Schülern gekommen. Er hat Kombinationen des Ringes $C_2N_2O_2$ mit aromatischen Ringen näher untersucht, wie sie in dem Oxydationsprodukt des β-Naphthochinondioxims, der als Glyoximperoxyd formulierten Verbindung

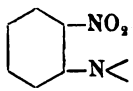


durch Koreff[1]) und Ilinski[2]) zuerst bekannt geworden sind. Für derartige Verbindungen haben zuerst Forster und Fierz[3]) und nach ihnen Green und Rowe[4]) einwandfrei nachgewiesen, daß in ihnen der heterocyclische Ring *symmetrisch*, also nicht nach Art des Furoxans konstituiert ist. Denn bei der Zersetzung von o-Nitro-

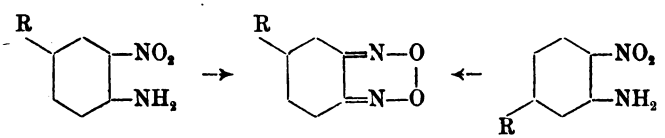
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 181 (1887).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 349 (1887).
[3]) Chem. Soc. **91**, 1942 (1907).
[4]) Chem. Soc. **101**, 2452 (1912); **103**, 897, 2023 (1914); Zentralbl. **1918**, I, 629; **1919**, I, 537.

Digitized by Google

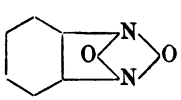
arylaziden (unter N_2-Abspaltung) sowohl wie bei der Oxydation von o-Nitranilinderivaten durch Hypochlorit entsteht über die Zwischenstufe



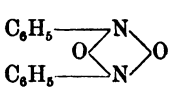
ein Furoxanderivat, das bei verschiedener Stellung eines dritten Substituenten R identisch ist:



Bei asymmetrischer Struktur aber mußten zwei verschiedene Furoxankörper entstehen. Da die Eigenschaften dieser früher als Dinitrosokörper aufgefaßten Verbindungen auch mit der alten Glyoximperoxydformel nicht im Einklang stehen, stellt Green eine Formel für sie auf, in der die beiden Sauerstoffatome brückenartig zwischen die beiden Stickstoffatome gelegt sind.



Die gleiche Struktur hat schon früher Staudinger[1]) den Bisnitrosoverbindungen zugedacht, der dem bimolekularen Nitrosobenzol den Ausdruck



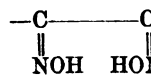
gibt.

Die von Green bearbeiteten Verbindungen sind daher nach seiner Formulierung lediglich intramolekulare Bisnitrosokörper, denen naturgemäß die Dissoziationsfähigkeit der intermolekularen Binitrosoverbindungen fehlt. Als solche haben sie mit den Furoxanen nichts gemein, als das mit dem aromatischen Kern

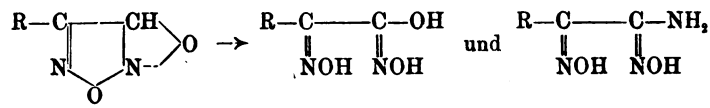
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 44, 525 (1911).

Digitized by Google

2. in der festgestellten Bildung eines Furoxanes aus einem aci-Nitroxim der Form

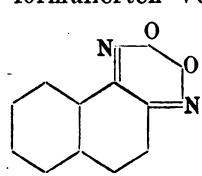


3. in den sehr ausführlich studierten Übergängen einseitig durch Wasserstoff substituierter Furoxane in die Gruppe der Isonitrosohydroxamsäure.



Die Gültigkeit der gegebenen Beweisführung ist in der folgenden Literatur anerkannt worden; man hat die von uns vorgeschlagene Konstitutionsänderung allgemein angenommen.

Zu einer weiteren Umgestaltung der Strukturformel ist nun in den letzten Jahren Green mit seinen Schülern gekommen. Er hat Kombinationen des Ringes $C_2N_2O_2$ mit aromatischen Ringen näher untersucht, wie sie in dem Oxydationsprodukt des *β*-Naphthochinondioxims, der als Glyoximperoxyd formulierten Verbindung

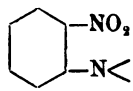


durch Koreff[1]) und Ilinski[2]) zuerst bekannt geworden sind. Für derartige Verbindungen haben zuerst Forster und Fierz[3]) und nach ihnen Green und Rowe[4]) einwandfrei nachgewiesen, daß in ihnen der heterocyclische Ring *symmetrisch*, also nicht nach Art des Furoxans konstituiert ist. Denn bei der Zersetzung von o-Nitro-

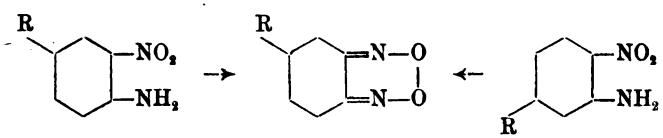
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 181 (1887).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 349 (1887).
[3]) Chem. Soc. **91**, 1942 (1907).
[4]) Chem. Soc. **101**, 2452 (1912); **103**, 897, 2023 (1914); Zentralbl. **1918**, I, 629; **1919**, I, 537.

Digitized by Google

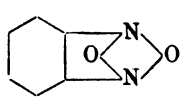
arylaziden (unter N_2-Abspaltung) sowohl wie bei der Oxydation von o-Nitranilinderivaten durch Hypochlorit entsteht über die Zwischenstufe



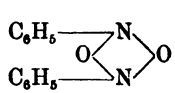
ein Furoxanderivat, das bei verschiedener Stellung eines dritten Substituenten R identisch ist:



Bei asymmetrischer Struktur aber mußten zwei verschiedene Furoxankörper entstehen. Da die Eigenschaften dieser früher als Dinitrosokörper aufgefaßten Verbindungen auch mit der alten Glyoximperoxydformel nicht im Einklang stehen, stellt Green eine Formel für sie auf, in der die beiden Sauerstoffatome brückenartig zwischen die beiden Stickstoffatome gelegt sind.



Die gleiche Struktur hat schon früher Staudinger[1]) den Bisnitrosoverbindungen zugedacht, der dem bimolekularen Nitrosobenzol den Ausdruck



gibt.

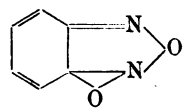
Die von Green bearbeiteten Verbindungen sind daher nach seiner Formulierung lediglich intramolekulare Bisnitrosokörper, denen naturgemäß die Dissoziationsfähigkeit der intermolekularen Binitrosoverbindungen fehlt. Als solche haben sie mit den Furoxanen nichts gemein, als das mit dem aromatischen Kern

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 44, 525 (1911).

Digitized by Google

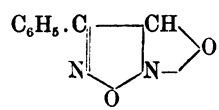
annellierte System N_2O_2. Aus diesem Grunde halte ich es auch nicht für angängig, diese Bisnitrosostruktur, wie Green es tut, auf die normalen Furoxane zu übertragen.

Daß am aromatischen Kern zur Wahrung seiner Bindungsverhältnisse der Komplex N_2O_2 in Form zweier Nitrosogruppen hinausgedrückt wird, daß nicht ein hydroaromatisches System der Form

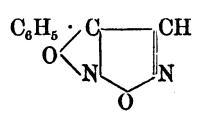


sich herausbildet, ist ohne weiteres verständlich.

Green findet eine merkliche Schwäche meiner asymmetrischen Furoxanformel in dem Umstand, daß bis jetzt keine isomeren Furoxane der ungleichartig substituierten Reihe bekannt geworden sind, z. B. außer dem Phenylfuroxan



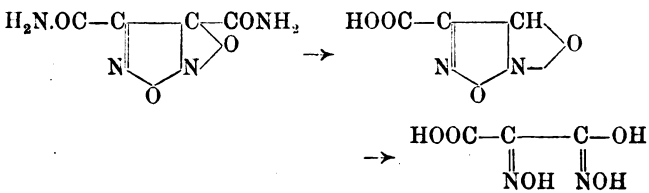
das isomere der Form



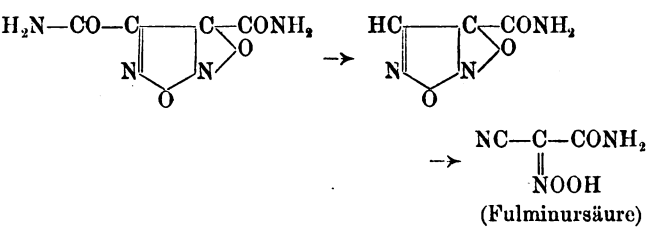
Nun ist zu bedenken, daß die wichtigsten Bildungsweisen für Furoxane (Polymerisation der Nitriloxyde, Oxydation von Aldoximen) an sich zu gleichartig substituierten Produkten führen, daß ferner die Anhydrisierung von Nitroximen nur *eine* Form des Furoxans ergeben kann. Nur bei der Oxydation ungleichartig substituierter Glyoxime, wie Phenylglyoxim, die nur an ganz wenigen Beispielen experimentell behandelt ist, könnte man die von Green geforderte Furoxan-isomerie erwarten. Daß sie bei der Spärlichkeit des untersuchten Materials und bei dem minimalen Aufwand an Versuchen bisher nicht aufgefunden zu sein scheint, kann meiner Meinung nach keines-

Digitized by Google

wegs gegen die Richtigkeit der asymmetrischen Furoxanformel ins Feld geführt werden. Green berücksichtigt übrigens nicht, daß ein positiver Beweis für die Asymmetrie schon vorliegt. In der Gruppe des Furoxandicarbonsäureesters kann nämlich, unter hydrolytischer Abspaltung je einer Carbonamidgruppe, aus dem Diamid der Furoxanring auf beiden Seiten mit ganz verschiedenem Ergebnis aufgespalten werden. Unter der Wirkung von Alkalien wird der Ester und das Diamid an der Seite der Sauerstoffbrücke zerlegt. Man gelangt über das einseitig freigelegte Furoxan, analog wie beim Phenylfuroxan, zur Isonitrosohydroxamsäure.[1])



In entsprechender Weise konnte Ulpiani[2]) beim Kochen des Furoxandicarbonamids die am anderen Ringkohlenstoffatom sitzende Carbonamidgruppe abspalten und so die Liebigsche Fulminursäure gewinnen.



(Fulminursäure)

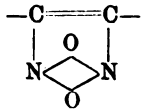
Es scheint mir auf Grund des Vorgebrachten keinerlei Anlaß zu bestehen, mit den Beobachtungen, die an intramolekularen aromatischen Binitrosoverbindungen gemacht worden sind, an der gut gesicherten asymmetrischen Furoxanformel zu rütteln, um so weniger, als die von

[1]) Diese Annalen **367**, 56 (1909).

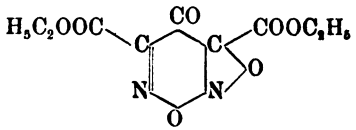
[2]) Gazz. chim. **35**, 7 (1905); vgl. auch diese Annalen **367**, 86 (1909).

Digitized by Google

Green für die ganze Klasse vorgeschlagene Strukturformel



bei dem von Henry und von Pechmann[1]) aus Diisonitroso-acetondicarbonester durch Oxydation erhaltenen ringhomologen Furoxan der Konstitution



vollkommen versagt.

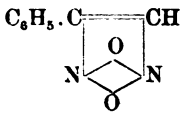
Diesen theoretischen Ausführungen möchte ich noch eine experimentelle Beobachtung anfügen, die ich im Zusammenhang mit der vorhergehenden Untersuchung in Gemeinschaft mit E. Blümich beim Phenylfuroxan gemacht habe. Das Präparat, das bei der Addition von N_2O_3 an Phenylacetylen erhalten wurde, besaß zu unserer Überraschung nicht den von Scholl[2]) angegebenen und von Wieland und Semper[3]) bestätigten Schmelzpunkt der reinen umkrystallisierten Substanz (95°), sondern schmolz um 10—12° höher als diese, bei 106—108°.

Aus Äther, Methylalkohol, Benzol oder Chloroform umkrystallisiert, bekam die Substanz den alten richtigen Schmelzpunkt. Wir konnten nun feststellen, daß auch das Rohprodukt, das bei der Oxydation von Phenylglyoxim mit NO_2 nach Scholl erhalten wird, den höheren Schmelzpunkt zeigt, der auch hier erst bei der Reinigung herunter geht. Es liegen also offenbar zwei Formen des Phenylfuroxans vor, von denen die höher schmelzende die labile, die niedriger schmelzende die stabile ist. Dieser Umstand spricht gegen die Annahme eines Dimorphie-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 997 (1893).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 3504 (1890).
[3]) Diese Annalen **358**, 58 (1907).

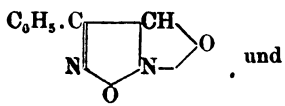
Digitized by Google

verhältnisses, bei dem die Schmelzpunkte der beiden Formen in der Regel entgegengesetzt liegen, außerdem ist es auch nicht möglich, aus einer Lösung durch Animpfen die eine oder andere Form zu erhalten. Das niedriger schmelzende Phenylfuroxan geht überhaupt nicht mehr in das höher schmelzende über. Wir haben es also mit chemischer Isomerie zu tun. Da die Bildung des höher schmelzenden Isomeren bei den beiden Methoden der Darstellung, der Oxydation von Glyoximperoxyd und der Addition von N_2O_3 an Phenylacetylen über den Dinitrosokörper geht, kann man daran denken, dem labilen Isomeren die Struktur der intramolekularen Bisnitrosoverbindung

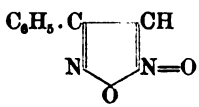


im Sinne Greens zu geben.

Diese Auffassung ziehe ich einer zweiten möglichen Erklärung vor, nach der auch eine Isomerie zwischen



und



bestehen könnte. Ich halte diese beiden Formeln nur für verschiedene Ausdrucksmöglichkeiten für ein und dieselbe Verbindung.

Phenylacetylen und N_2O_3.

Die Lösung von 3 g des Kohlenwasserstoffs in einem Gemisch von 9 ccm Gasolin und 6 ccm Äther wird auf das gleiche Volumen einer kalt gesättigten Natriumnitritlösung geschichtet. Durch einen Tropftrichter, dessen Rohr bis auf den Boden des Kolbens reicht, läßt man 25 ccm 4 n-Schwefelsäure im Verlauf von $^3/_4$ Stunden langsam einfließen; das ständig geschüttelte Reaktionsgefäß wird in Eis gekühlt. Nach einiger Zeit, nachdem die Lösung sich über Hellgelb allmählich dunkelbraun gefärbt hat, beginnt die Krystallabscheidung, die man

Digitized by Google

durch einstündiges Stehen vollständig werden läßt. Dann wird abgesaugt, erst mit Wasser, hierauf mit Äther–Gasolin (1:1) und schließlich mit wenig eiskaltem Äther gewaschen. Das entstandene *Phenylfuroxan* wird so nahezu farblos in einer Ausbeute bis zu 75 Proz. des angewandten Phenylacetylens erhalten. Das Präparat schmilzt, von 105° ab sinternd, bei 108° unter Zersetzung. Es ist analysenrein.

0,1421 g gaben 0,3103 CO_2 und 0,0528 H_2O.
0,1161 g „ 15,2 ccm Stickgas bei 15° und 707 mm Druck.

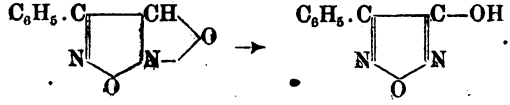
	Ber. für $C_8H_6O_2N_2$	Gef.
C	59,32	59,55
H	3,70	4,16
N	17,27	17,33

Beim Umkrystallisieren der so erhaltenen α-Form aus Methylalkohol, Äther, Benzol und Benzol–Gasolin sinkt der Schmelzpunkt um 10—12° auf die für das Phenylfuroxan nach Scholl, Wieland und Semper festgestellte Temperatur 96—97°. Stickstoffbestimmung der aus Methylalkohol umkrystallisierten Substanz:

0,0641 g gaben 10,1 ccm Stickgas bei 16° und 731 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_6O_2N_2$	Gef.
N	17,27	17,54

Die chemischen Eigenschaften der beiden Formen sind durchaus identisch. Zum sicheren Nachweis der Identität des aus Phenylacetylen und N_2O_3 erhaltenen Produkts mit Phenylfuroxan wurde es nach den Angaben von Wieland und Semper[1]) durch Natriumcarbonat in das isomere *Phenyloxyfurazan* umgelagert:



Schmelzp. 106—107° (aus Benzol) statt 110—111°.

0,0644 g gaben 10,25 ccm Stickgas bei 16° und 726 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_6O_2N_2$	Gef.
N	17,27	17,59

[1]) Diese Annalen 358, 59 (1907).

Digitized by Google

Phenyloxyfurazan zeigt im Gegensatz zu den beiden Formen des Phenylfuroxans eine rote Farbreaktion. Ferner wurde durch Einwirkung von Ammoniak das Amidoxim der Konstitution $C_6H_5.C(NOH)-C(NOH)-NH_2$ hergestellt. Schmelzp. 151° (W. u. S. 154°). Sein Dibenzoylderivat (Schmelzp. 174—175° anstatt 175—176°) wurde analysiert.

0,1346 g gaben 13,2 ccm Stickgas bei 17,5° und 708 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{17}O_4N_3$	Gef.
N	10,85	10,74

Die hochschmelzende α-Form wird auch als erstes Produkt bei der Darstellung des Phenylfuroxans nach Scholl durch Dehydrierung von Phenylglyoxim mit NO_2 erhalten. Es wurde in absolut ätherischer Lösung mit der doppelten Menge gegenüber der Theorie an NO_2 oxydiert, nach 5 Minuten mit Wasser ausgeschüttelt, der Äther schnell abgedunstet, der krystallisierte Rückstand mit wenig eiskalten Äther gedeckt und dann abgesaugt. Farblose, breite Blätter vom Schmelzp. 108° (Sinterung ab 105°).

0,2348 g gaben 37,75 ccm Stickgas bei 25,5° u. 701 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_6O_2N_2$	Gef.
N	17,27	16,99

Beim Umkrystallisieren aus den oben angeführten Lösungsmitteln sank auch hier der Schmelzpunkt auf 95—96°, ohne daß sich die Zusammensetzung des Präparats geändert hätte.

0,1319 g gaben 21,2 ccm Stickgas bei 22° und 701 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_6O_2N_2$	Gef.
N	17,27	17,16

Die Anlagerung von N_2O_3 an Phenylacetylen führt auch bei Ausschluß von Wasser zum Phenylfuroxan. Man leitet die aus Arsenik und Salpetersäure D. 1,23 entwickelten und durch Phosphorpentoxyd getrockneten Gase in die mit Eis gekühlte Lösung von 2 g Phenyl-

Digitized by Google

acetylen in 3 ccm absol. Äther und 6 ccm Gasolin einige Zeit lang ein. Die intensiv dunkelgrün gewordene Farbe der Lösung schlägt plötzlich in Gelbbraun um, während das Reaktionsprodukt sich in Masse ausscheidet, derart, daß die Lösung zu einem Krystallbrei gesteht. Es wird abgesaugt und mit kaltem Äther–Gasolin im angewandten Verhältnis gründlich gewaschen. Die Ausbeute ist gut. Das Präparat ist aber weniger rein, als nach den beiden vorher angegebenen Methoden. Sein Schmelzpunkt liegt nicht ganz scharf bei 92—93°, im übrigen wurde durch Überführung in *Phenyloxyfurazan* (Schmelzp. gef. 109—110°) die Identität mit Phenylfuroxan sicher festgelegt.

(Geschlossen am 28. Mai 1921.)

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors.]

Über die Pinabietinsäure, eine einheitliche Harzsäure.

[Erste Abhandlung.]

Vorkommen und Reindarstellung der Säure;

von *Ossian Aschan.*

(Eingelaufen am 2. August 1920.)

Vor etwa vier Jahren — während des Mangels fast aller für die Industrie nötigen Materialien — hatte ich mir die Frage gestellt, in welcher Weise der Verbrauch des beim Papierleimen nötigen Harzes und Alauns vermindert bzw. diese Stoffe durch andere ersetzt werden könnten. Einiges darüber ist schon veröffentlicht worden[1]), aber jetzt stellte es sich heraus, daß eine eingehende Untersuchung über den tatsächlichen Gang des Leimungsprozesses und die Zusammensetzung des in dem Holländer aus Kolophoniumseife und Alaun entstehenden Papierleimes durchaus nötig war, bevor man das viel umstrittene Problem genügend exakt anfassen konnte. Als unumgängliche Voraussetzung dafür waren aber Versuche mit einer einheitlichen Harzsäure und besonders mit dem Natriumsalz und event. anderen Salzen einer solchen Säure.

Der sehr umfassenden Literatur[2]) über die Harzsäuren war in dieser Hinsicht jedoch zu entnehmen, daß nur die beiden Pimarsäuren Vesterbergs[3]) und die Abietinsäure,

[1]) Meddelanden fr. Ind. Centrallaboratorium 4 (1917).

[2]) Eine ausführliche Übersicht derselben findet sich in der zweiten der nachfolgenden Abhandlungen von A. I. Virtanen, Über die Konstitution der Pinabietinsäure, worauf ich, um eine Wiederholung zu vermeiden, diesbezüglich verweise.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 3331 (1885); **19**, 2167 (1886); **20**, 3245 (1887); **38**, 4125 (1905); **40**, 122 (1907).

Digitized by Google

welche Levy[1]) bei der Destillation von amerikanischem Kolophonium im Vakuum und Umkrystallisieren aus Methylalkohol zuerst isoliert hatte, einheitlich sind; den übrigen fehlen offenbar zuverlässige Zeichen der Reinheit.[2])

Da mir das Rohmaterial für die Abscheidung dieser einheitlichen gewöhnlichen Abietinsäure von Levy damals fehlte, wandte ich mich einem einheimischen Rohmaterial zu, welches als technisches Produkt in großer Menge, nämlich in dem sogen. „*Kiefernöl*“[3]) zu haben war.

Durch eine in geeigneter Weise angeordnete Dampfdestillation ist es dem bekannten finnländischen Chemiker, Ingenieur Alfons Hellström in der Firma Gutzeit & Co. in Kotka gelungen[4]), aus dem rohen Kiefernöl die Fettsäuren und andere flüchtigere Säuren von den schwerflüchtigeren, welche den Hauptanteil darstellen, durch überhitzten Dampf technisch zu scheiden. Eine an mich überlassene größere Partie des Destillats, wofür ich auch hier bestens danke, stellte eine fast trockene, bräunlich gelb gefärbte mehlige Masse dar, worin kleine glänzende Krystalle einer Säure, z. T. zu rundlichen Ballen angehäuft und teilweise von einer schmierigen Schicht umgeben, sichtbar

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 18, 1739 (1905); Zeitschr. anorg. Chem. 81, 147 (1913); vgl. Johansson, Arkiv f. kemi, mineralogi och geologi 5, Nr. 6 (1917).

[2]) Im Jahre 1916, als meine Untersuchung begonnen wurde, war die Arbeit von Johansson [Arkiv f. kemi etc. 5, Nr. 6 (1917)] nicht publiziert worden, welcher anscheinend auch mit einer ziemlich reinen Harzsäure gearbeitet hat (vgl. die dritte Abhandlung dieser Reihe von Virtanen.)

[3]) Schwedisch „*Tallolja*“, eine Bezeichnung, die sich in der Technik allgemein eingebürgert hat. Eine weitere Bezeichnung „flytande Harts“ (flüssiges Harz) ist seltener. Das Kiefernöl wird durch Behandlung der sich beim Eindampfen der „Schwarzlauge“ beim Sulfatcellulose-Kochen abscheidenden Seife mit Schwefelsäure oder Natriumbisulfat erhalten (P. Klason). Es stellt in rohem Zustande ein dunkles, dickes, in Soda lösliches Öl dar, welches die Fett- und Harzsäuren sowie andere aus der Holzsubstanz durch die Alkalieinwirkung entstehenden Säuren enthält, welche in der konz. Schwarzlauge schwerlösliche Natriumsalze bilden.

[4]) Tekn. Fören. Förh. 1916, 216.

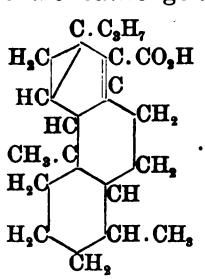
Digitized by Google

waren. Diese Krystalle konnten erst durch ein recht mühsames Umkrystallisieren, wie unten angegeben wird, gereinigt werden. Da sie die Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_2$ der Harzsäuren besitzen, habe ich der Säure, wegen ihrer Ähnlichkeit mit der Abietinsäure und weil sie ein einheitliches, gut charakterisiertes Individuum darstellt, den spezielleren Namen **Pinabietinsäure** (aus *Pinus abies* hergeleitet) beigelegt.

In der vorliegenden Abhandlung soll zunächst die Abscheidung der Pinabietinsäure sowie die allgemeinen Eigenschaften derselben erörtert werden. Weil die Natronsalze sowohl bei der Reinigung der Säure wie beim technischen Papierleimen eine wichtige Rolle spielen, so wird auch den von mir beobachteten Modifikationen dieses Salzes einige Aufmerksamkeit gewidmet, und außerdem über vorläufige Versuche zur Darstellung einiger Derivate der Pinabietinsäure berichtet.

In der nachfolgenden Abhandlung berichte ich zusammen mit Herrn Mag. Phil. K. E. Ekholm über die Bestimmungen des Molgewichts der Säure sowie über ihr eigentümliches optisches Verhalten.[1])

Mit der Bestimmung der Konstitution der Pinabietinsäure hat sich ferner, wie aus der zweiten der beiden nachfolgenden Abhandlungen hervorgeht, Hr. Dr. A. I. Virtanen in meinem Laboratorium beschäftigt. Nach einer längeren, eingehenden Untersuchung ist derselbe zu folgender Formel für die Säure gelangt:



[1]) Eine vorläufige Mitteilung hierüber wurde April 1917 dem Finnischen Chemikerverein gemacht (Finska Kemistsamfundets Meddelanden **26**, 70).

Digitized by Google

In dieser Formel liegen sowohl die Carboxylgruppe, ein Dreiring und eine Doppelbindung in jenem Sechsring, wo die Isopropylgruppe vorhanden ist. Für die letztere ist die Stellung definitiv festgestellt. Obwohl für die gegenseitige Lage der drei Erstgenannten die definitive Beweisführung fehlt, so sprechen für die angenommene Lagerung kräftige Gründe. Es ist außerdem zu erwähnen, daß das quaternär gebundene Methyl links in der Formel, welches bei der von Virtanen beim Erhitzen mit Schwefel bewirkten Dehydrierung und Entcarboxylierung der Pinabietinsäure zum *Reten*, $C_{18}H_{18}$, wahrscheinlich als Methylmercaptan entweicht, auch an dem benachbarten zweiten, tertiär gebundenen Kohlenstoff liegen könnte.

Versuchsteil.

1. Isolierung und Reindarstellung der Pinabietinsäure.

Wie eingangs angegeben, bestand das aus dem rohen Kiefernöl nach dem Verfahren von A. Hellström technisch dargestellte Rohmaterial aus einem pulvrigen, gelblich gefärbten feineren Krystallmehl, das einem von dunkler Melasse durch Abschleudern gereinigten Rohzucker gleicht, teils auch aus eiförmigen braunen Knollen, die im Innern aus einer lichtgelben bis fast farblosen Krystallmasse besteht. Zunächst wurde nach folgendem Verfahren gearbeitet. Die Knollen wurden unter den Fingern mechanisch von der braunen, etwas schmierigen Hülle befreit, zerdrückt und bei Zimmertemperatur mit etwa ihrem halben Gewicht 80 prozentigem Äthylalkohol kräftig umgerührt, der Brei an der Nutsche filtriert und ein paarmal mit wenig Alkohol nachgewaschen. Nachher wurden die gelblichweißen feinen Krystalle zweimal aus 80 prozentigem Sprit und dreimal aus 90 prozentigem Methylalkohol umkrystallisiert. Nach dem Trocknen im Wasserbade wurde so eine in einseitig an den Enden schräg kahnförmig abgestumpften Prismen krystalli-

Digitized by Google

sierende, bei 162—164° schmelzende Säure (die Schmelzproben wurden erst bei 160° in das Bad eingeführt) gewonnen. Da sich der Schmelzpunkt schon beim Trocknen im Wasserbade erheblich erniedrigte, wurde sie nach dem Umkrystallisieren im Vakuum getrocknet. Bei den darauf folgenden Krystallisierungen aus 90prozentigem Methylalkohol wurde die Säure in dem vorher zum Kochen erhitzten Lösungsmittel aufgelöst, wobei der Schmelzpunkt langsam stieg:

Krystallisation	Schmelzp.	Völlig klar bei
zweites Mal	168—170°	172°
sechstes „	172—174	178
siebentes „	174—176	179
achtes „	unverändert	—
neuntes „	unverändert	—

Die Säure, deren Menge nach der neunten Krystallisation nur 9 Proz. des Ausgangsmaterials ausmachte, wurde jetzt für rein gehalten. Zum selben Schmelzpunkt gelangte man wiederholt bei der Verarbeitung von neuem Rohmaterial. Tatsächlich zeigten sowohl die Analysen wie die Titrierungen und Molgewichtsbestimmungen, die in der nächstfolgenden Abhandlung von K. E. Ekholm und mir angeführt werden, daß eine genügend reine Substanz vorlag.

Trotzdem zeigte es sich bei späteren Operationen, daß der Schmelzpunkt noch nicht die genügende Höhe erreicht hatte, indem bei einigen Bestimmungen in dem Schmelztropfen noch einzelne glänzende Krystalle vorhanden waren, die erst bei 181—182° verschwanden. Diese Temperatur wurde für den wirklichen Schmelzpunkt gehalten. Tatsächlich gelang es Herrn Dr. Virtanen, wie in seiner nachfolgenden Abhandlung gezeigt wird, durch Destillieren der in obiger Weise vorgereinigten Substanz im Vakuum und nachheriges erneutes Umkrystallisieren die Konstante auf 182° zu erhöhen bei welcher Temperatur sie stehen blieb. Die Ausbeute betrug in dieser Weise nur 4 Proz. des Rohmaterials.

Digitized by Google

Die niedriger schmelzende Pinabietinsäure war offenbar noch mit kleinen Mengen einer fest haftenden begleitenden Substanz verunreinigt. Durch folgende veränderte Arbeitsweise gelang es auch, und zwar ohne Vakuumdestillation, nicht nur die Zahl der Umkrystallisierungen erheblich zu beschränken, sondern auch die Ausbeute wesentlich zu erhöhen. An der Ausführung dieser Versuche hat Stud. A. Wuokko teilgenommen.

Leitet man nämlich in die wäßrige Lösung des Natronsalzes der Rohsäure Kohlendioxyd ein, so trübt sie sich milchig, und beim Stehen, schneller auf Zusatz von Natriumbicarbonat, scheidet sich eine porzellanartige Masse auf den Boden aus. Sie besteht aus einem vierfach sauren Salz der Pinabietinsäure von der Zusammensetzung $C_{20}H_{29}O_2Na.3C_{20}H_{30}O_2$. In dem Filtrate bleibt die verunreinigende Substanz gelöst, welche aus einer stärkeren Säure besteht.

Bei der Reinigung nach diesem verkürzten Verfahren wurde die technische Rohsäure (500 g) in etwa ihrem eigenen Gewicht von käuflichem Methylalkohol (etwa 98 Proz.) unter Kochen gelöst und darauf die heißfiltrierte Lösung zur Krystallisation, am besten nur für eine beschränkte Zeit (etwa 4 Stunden), bei Zimmerwärme hingestellt, um eine schnelle Reinigung zu erzielen. Die abgeschiedene Menge Pinabietinsäure, welche etwa 150 g beträgt, wird abfiltriert und mit etwas Methylalkohol nachgewaschen. Die Krystalle schmelzen dann bei etwa 160°. Sie werden nun in etwas mehr (10 Proz.) als der berechneten Menge einer Sodalösung, event. unter Zugabe von Wasser, bis zur völligen Lösung gekocht. In die filtrierte, etwas bräunliche Lösung leitet man nach dem Erkalten Kohlendioxyd ein, bis keine weitere Fällung entsteht, was mit kleinen abfiltrierten Proben festzustellen ist. Das durch Filtrieren abgeschiedene übersaure Natronsalz der Pinabietinsäure (s. u.), das zu einer weißen porzellanartigen Masse erstarren kann, wird zur Abscheidung der Säure in einem kochenden Gemisch von

Digitized by Google

etwa gleichen Teilen Äthylalkohol (96 Proz.) und Eisessig aufgelöst. Die auskrystallisierte Säure wird nochmals, zuerst aus siedendem Eisessig und dann aus siedendem Methylalkohol (von etwa 98 Proz.), in welchen Lösungsmitteln sie nunmehr schwer löslich ist, umkrystallisiert, und man erhält sie in Form glanzloser, kleiner, an den Enden einseitig schräg abgestumpfter Prismen, welche etwa die Größe von Roggenkörnern erreichen. Der Schmelzpunkt, der bei erneuter Krystallisation nicht weiter steigt, liegt nunmehr bei 182—183°. Die Schmelzproben wurden (hier wie sonst) in das auf 160° vorgeheizte Bad eingebracht; ein paar Grad vor dem Schmelzen tritt gewöhnlich Sinterung ein. Die Ausbeute betrug bei verschiedenen Proben etwa 10 Proz. und darüber. Die mehlige Grundmasse des technischen Rohmaterials aus dem Kiefernöl ergab eine kleinere Ausbeute als die darin befindlichen runden Knollen. Aus den Mutterlaugen erhielt man nicht unbeträchtliche Mengen der Säure häufig in Form großer, glänzender Krystalle, die umkrystallisiert etwas niedriger schmolzen, aber dem Drehungsvermögen nach aus reiner Pinabietinsäure bestanden. Sogar minimale Mengen von Verunreinigungen erniedrigen den Schmelzpunkt um 5—10° (vgl. unten). Auch kleinere Mengen von Aschebestandteilen hängen ihr hartnäckig an.

Folgende von Frl. J. Klemola ausgeführten Analysen, der in obiger Weise gereinigten, bei 182—183° schmelzenden Säure, seien hier angeführt:

I. 0,1268 g gaben 0,3706 CO_2 und 0,1112 H_2O.
II. 0,1676 g „ 0,4855 CO_2 „ 0,1441 H_2O.
III. 0,1372 g „ 0,3977 CO_2 „ 0,1195 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{30}O_2$	Gef. I	II	III	Im Mittel
C	79,41	79,71	79,00	79,06	79,28
H	10,00	9,76	9,63	9,75	9,71

In der bei dieser Art der Reinigung nach Abscheidung des Natronsalzes $C_{20}H_{29}O_2Na.3\,C_{20}H_{30}O_2$ abfiltrierten

Digitized by Google

alkalischen Lösung bleiben amorphe, verunreinigende Säuren aufgelöst, die stärker sauerstoffhaltig sind wie die Pinabietinsäure. Nachdem ihre Untersuchung beendet ist, werde ich über sie berichten. Offenbar verdanken sie ihre Entstehung den Ligninsubstanzen der Sulfatcelluloselauge.

Bei der Reinigung wurde folgendes über die Wirkung der angewandten Lösungsmittel beobachtet. Hochprozentiger (etwa 98 prozentiger) Methylalkohol (der pyridinfrei sein muß) hat als erstes Krystallisationsmittel einen besseren Effekt als Äthylalkohol und scheidet wenn von ihm etwas *mehr* als die gleiche Menge des Rohmaterials angewandt wird, aus der heißen Lösung mehr Pinabietinsäure aus als dieser. In verdünnter Form verlieren die beiden Alkohole bei fortgesetztem Umkrystallisieren bald ihre reinigende Wirkung. Die nach der ersten Umkrystallisation bewirkte Auflösung in verdünnter Sodalösung und Ausfällen mit Kohlensäure steigert den Reinheitsgrad beträchtlich und ist wirksamer als die von Virtanen (vgl. die 2. nachfolgende Abhandlung) angewandte Vakuumdestillation. Bei dem nachfolgenden Umkrystallisieren hat Eisessig einen vorzüglichen Effekt, der allerdings dadurch anscheinend etwas geschmälert wird, daß der Eisessig von den Krystallen nicht so leicht im Vakuum entfernt werden kann, wie die Alkohole. Zu dem Zweck empfiehlt es sich, jene nochmals aus kochendem Methylalkohol umzukrystallisieren. Durch das oben angeführte Verfahren kann man sich in einigen Tagen große Mengen Pinabietinsäure darstellen, wogegen das früher angewandte wochenlange Umkrystallisieren sehr zeitraubend ist und nur schwierig reines Material liefert.

Die Pinabietinsäure hat, wie auch andere Harzsäuren den Literaturangaben nach, große Neigung, die verschiedensten Körper aus ihren Lösungen aufzunehmen, auch wenn sie nur in kleiner Menge zugegen sind, und wirkt also als ein festes Lösungsmittel von allgemeinster Wirkung. Diese Eigenschaft bedingt wohl einerseits,

Digitized by Google

daß die meisten Untersuchungen über Harzsäuren mit Gemengen ausgeführt worden sind; andererseits spielt das große Lösungsvermögen der Harzsäuren wahrscheinlich eine wichtige pflanzenphysiologische Rolle.

Was die Pinabietinsäure betrifft, so verleitet ihre Aufnahmefähigkeit für die in kleiner Menge dem Kiefernöl beigemengten anderen Harzsäuren, die unzweifelhaft zugegen sind, sehr leicht zu der Annahme, daß mehrere im Äußeren anscheinend verschiedenartige Harzsäurekomponenten aus dem vorgereinigten Rohmaterial abscheidbar sind. So glaubte ich längere Zeit, daß in dem untersuchten Säuregemenge aus den Mutterlaugen der Pinabietinsäure eine andere, bei 161—162° glatt schmelzende Harzsäure vorhanden war, die bei wiederholten Umkrystallisierungen aus 90 prozentigem Methylalkohol bzw. 85 prozentigem Äthylalkohol immer in Form großer, stark *silberglänzender Blätter* von diesem Schmelzpunkt herauskam. Ferner habe ich aus den späteren Mutterlaugen eine wiederum glatt bei 170—172°[1]) schmelzende, aus etwas verdünntem Methyl- bzw. Äthylalkohol in schönen, diesmal *glasglänzenden Platten* krystallisierende zweite Fraktion beobachtet, deren Schmelzpunkt ebenfalls bei mehrmaligem Umkrystallisieren anscheinend konstant blieb. Keine von diesen beiden Krystallfraktionen war aber einheitlich, sondern beide stellten, wie die Bestimmung des Drehungsvermögens zeigte, Gemenge dar, die hauptsächlich aus Pinabietinsäure mit irgendeiner Beimengung von Fremdkörpern bestanden. Durch Auflösen in verdünnter Sodalösung und Ausfällen mit Kohlensäure usw. konnte in diesem Falle nur eine unbedeutende Erhöhung des Schmelzpunktes erzielt werden, ein Zeichen dafür, daß die Verunreinigungen aus einer kleinen Menge adhärierender fremder Harzsäure bestand. Also die etwas stärker verunreinigte Pinabietinsäure (Schmelzp. etwa 161—162°) bildete *silberglänzende große*

[1]) Bei diesen Proben fand, wie sonst, vor dem Schmelzen eine Sinterung statt.

Digitized by Google

Blätter, die fast reine Säure dagegen *große*, *glasglänzende längliche Platten* (Schmelzp. etwa 170—172°) und die völlig reine Substanz fast *glanzlose*, *graustichige*, einseitig abgestumpfte kleine *Prismen* (Schmelzp. 182—183°).

Die fortschreitende Reinigung läßt sich auch unter dem Mikroskop deutlich verfolgen. Die einmal umkrystallisierte Säure erscheint in Form kleiner, *kreissegmentartiger* Platten mit gerader Basis, die silberglänzenden Blätter als gleichschenklig trianguläre Platten mit rechtem Winkel, bei den glasglänzenden Platten dagegen ist das Dreieck kahnförmig parallel mit der Basis abgeschnitten. Bei der reinen, glanzlosen Säure ist schließlich die Kahnform zu einem schräg abgeschnittenen Prisma angeschwollen.

Löslichkeit. Die reine Pinabietinsäure ist in Wasser unlöslich. Petroläther und Ligroin nehmen sie gar nicht oder nur in Spuren auf. Benzol und seine Homologe lösen sie spielend leicht und sind aus dem klebrigen Rückstande nach dem Verdunsten auch im Vakuum nur schwer zu entfernen. In Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Essigäther ist die Säure leicht löslich. Methylalkohol, auch absoluter, löst sie sogar beim Kochen nur schwer, absoluter Äthylalkohol leichter, auch in der Kälte. 95 prozentige Ameisensäure bzw. Eisessig nehmen die Pinabietinsäure in der Kälte nur schwer auf, beim Kochen findet Lösung leichter statt. Beim Erkalten scheidet sie sich fast völlig aus.

Die Pinabietinsäure ist beim Erhitzen unter Ausschluß der Luft, wie beim Destillieren mit überhitztem Dampf oder im Vakuum, sehr beständig. In Gegenwart von Luft wird sie schon bei gewöhnlicher Temperatur ganz langsam, aber ohne Gelbfärbung angegriffen, was daran zu bemerken ist, daß der Schmelzpunkt etwas sinkt. Eine bei 182° schmelzende Probe erniedrigte ihren Schmelzpunkt in etwa 1 Jahr nur um 2°, jedoch trat nunmehr Sinterung schon bei 176°, statt früher bei

Digitized by Google

180,5°, ein. Schon auf kochendem Wasserbade findet die Lufteinwirkung viel schneller, und zwar unter schwacher Gelbfärbung, statt, indem die Krystalle sich aneinander kleben. Die Säure ist daher am besten im Vakuum zu trocknen.

Die Salzbildung findet nur mit den stärkeren Basen bzw. deren Carbonaten, falls sie löslich sind, leichter statt, neutrale Salze mit den Schwermetallen existieren, mit einigen Ausnahmen (Silbersalz), wohl kaum. Doch geben die meisten löslichen Metallsalze mit den Alkalisalzen der Pinabietinsäure Niederschläge. Da sie eine schwache Säure, etwa von der Stärke der Palmitin- bzw. Stearinsäure[1]) ist, so werden die Alkalisalze (und wohl auch andere Salze) von Kohlensäure, beim Einleiten derselben in die Lösungen bzw. Suspensionen, teilweise zersetzt.[2])

In überschüssigem Ammoniak wird die Pinabietinsäure, eventuell beim Kochen, zu einer viscösen Flüssigkeit gelöst, die beim Erkalten zu einem Gel erstarrt. Irgendwelche krystallinische Abscheidungen wurden beim Aufbewahren hierin nicht beobachtet.[3])

---

[1]) Die Lösungen der Natriumsalze wurden auch wie das der Pinabietinsäure in der Kälte durch Kohlensäure weiß gefällt.

[2]) Die Empfindlichkeit der Papierleimseife der Papierfabriken, die ja teils aus kolloidal, teils aus wirklich gelösten Natronsalzen von Harzsäure besteht, gegen freie Säuren enthaltenden Lösungen spielt natürlich eine wichtige Rolle für die Zusammensetzung der in dem Holländer entstehenden Papierleimung, die je nach der Stärke und dem Alter (dem Hydrolysierungsgrad) der angewandten Alaunlösung erheblich variieren muß. Hierin liegt wohl eine wichtige Ursache für den zuweilen eintretenden verschiedenen Ausfall der Leimung, sowie für die von verschiedenen Analytikern vertretenen, abweichenden Ansichten über die Zusammensetzung des Papierleimes. Sogar der variierende Kohlensäuregehalt des Wassers in verschiedenen Fabriken dürfte in dieser Beziehung eine gewisse Rolle spielen.

[3]) Dagegen hat Virtanen (vgl. die zweite nachfolgende Abhandlung) einmal eine Abscheidung von Krystallen beobachtet.

Digitized by Google

2. Natriumsalze der Pinabietinsäure.

Normales Salz, $C_{20}H_{29}O_2Na$. Es wurde dargestellt durch Auflösen der Säure in reinem Methylalkohol unter Zusatz der berechneten Menge von frisch calcinierter Soda. Die zur Trockne eingedampfte und bei 95—100° getrocknete Substanz bildete undeutliche weiße Nadeln und war nicht seifenartig. Es löst sich leicht in Wasser, wird aber auf Zusatz von Sodalösung in festen, krystallinischen Flocken ausgefällt, und löst sich nur schwer in Äther. Die vom Stud. J. Tarnanen ausgeführte Analyse ergab:

0,3280 g gaben 0,071 g Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{20}H_{29}O_2Na$	Gef.
Na	7,09	7,05

Übersaure Salze.

Salz, $C_{20}H_{29}O_2Na.3C_{20}H_{30}O_2$. Die oben erwähnte, bei der Reinigung der Pinabietinsäure entstehende porzellanartige Masse[1]) bildet eine derartige Verbindung. Zur Darstellung derselben in reiner Form wurde die Säure in eine verdünnte Lösung der für das normale Salz berechneten Menge calcinierter Soda unter Kochen gelöst und reines Kohlendioxyd eingeleitet. Dabei entsteht eine milchartige, z. T. kolloidale Lösung, welche durch Auflösung fein gepulverten Natriumbicarbonats bis zur Sättigung zum Koagulieren gebracht wird. Abfiltriert und mit kaltem Wasser zur Auflösung von Spuren nichtgelösten Bicarbonats gewaschen, verwandelt sich das übersaure Salz in eine feste, harte, weiße Masse von glänzender Oberfläche. In Wasser wird es wieder milchig-kolloidal aufgelöst. Sowohl die ursprüngliche mit Kohlensäure gefällte wie die wieder aufgelöste

[1]) Diese wurden dargestellt und analysiert von Herrn Stud. A. Wuokko, der auch an den anderen nachfolgenden Versuchen beteiligt war.

Digitized by Google

Emulsion gleicht *der in der Technik bei der Papierleimung angewandten, aus Soda und Kolophonium bereiteten Harzleimlösung völlig.* Die gepulverte, im Vakuum getrocknete, porzellanartige Masse ergab bei der Analyse:

I. 0,6000 g gaben 0,0350 Na_2SO_4.
II. 0,4800 g „ 0,0283 Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{20}H_{29}O_2Na.3\,C_{20}H_{30}O_2$	Gef. I.	II.
Na	1,85	1,88	1,92.

Salz, $C_{20}H_{29}O_2Na.2\,C_{20}H_{30}O_2$. Beim Umlösen aus möglichst wenig heißem Alkohol krystallisierte dieses Salz als feste weiße Substanz aus.

I. 0,5000 g gaben 0,0386 Na_2SO_4.
II. 0,5000 g „ 0,0350 Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{20}H_{29}O_2Na.2\,C_{20}H_{30}O_2$	Gef. I.	II.
Na	2,47	2,50	2,26

3. Verschiedene Beobachtungen über die Pinabietinsäure.

Oxydationen. Ein Versuch, reine Pinabietinsäure in Acetonlösung mit gepulvertem Kaliumpermanganat zu oxydieren, ergab ein unansehnliches, amorphes Produkt, das ein Gemisch darstellte. Bei der Reinigung konnte nur die ursprüngliche Säure zurückerhalten werden.

8 g Pinabietinsäure wurden, in Eisessig aufgelöst, auf dem Wasserbade mit anderthalb Molen Wasserstoffperoxyd in 20prozentiger Lösung nach Henderson[1]) bei 60—70° 8 Stunden behandelt. Die Säure blieb größtenteils unverändert.

Versuche zur Darstellung eines Glycerids. Da Maly, der frühzeitig mit der Abietinsäure arbeitete[2]), behauptet hat, daß er nach 14tägigem Stehen einer alkoholischen Abietinsäurelösung mit Glycerin ein Glycerid in Form

[1]) Journ. chem. soc. **1911**, 1549.

[2]) Journ. prakt. Chem. **86**, 111 (1862); **92**, 1 (1864). Diese Annalen **126**, 94 (1864); **132**, 249 (1864); **161**, 115 (1872).

Digitized by Google

einer schneeweißen Krystallmasse erhalten habe, das 75,38 Proz. C und 9,23 Proz. H enthielt, und sich von einem „Triglycerinalkohol“ $C_9H_{20}O_7$ herleiten soll, wurde derselbe Versuch mit der Pinabietinsäure gemacht. Es krystallisierte indes innerhalb 4 Wochen weder etwas heraus, noch konnte überhaupt eine Einwirkung beobachtet werden.

Da es nach meiner Erfahrung gelingt, durch *Erhitzen* von Glycerin mit 3 Molen der höheren Fettsäuren Triglyceride der letzteren darzustellen, wurden 1,5 g Glycerin mit 4,6 g Pinabietinsäure in einem evakuierten Kolben auf 200—230° während 21 Stunden erhitzt, wobei eine Gewichtserniedrigung von 0,27 g eintrat. Der entstandene lichtgelbe, harte, amorphe Rückstand, der in Methylalkohol schwerlöslich war, wurde in viel Äther aufgelöst. Nach Verdampfen des Äthers blieb ein Rückstand, der teilweise krystallinisch war. Bei der Behandlung mit Petroläther (Siedep. bis 70°) löste sich der größte Teil (*A*), während 0,19 g (*B*) ungelöst blieben. Nach Verjagen des Äthers wurde analysiert:

0,2100 g von *A* gaben 0,5913 CO_2 und 0,1551 H_2O.
0,1750 g „ *B* „ 0,4947 CO_2 „ 0,1285 H_2O.

Gef. für *A*	C 76,79	Gef. für *B*	C 77,09
	H 8,26		H 8,16

Diese Zahlen stimmen indes auf kein einfaches Glycerid bzw. Polyglycerid der Abietinsäure. Die Produkte sind daher Gemische.

Die Anwendung der Bertram-Walbaum*schen Reaktion auf die Pinabietinsäure.* Wegen des von A. I. Virtanen (vgl. die zweite nachfolgende Abhandlung) festgestellten Vorhandenseins einer Äthylenbindung und eines Cyclopropanringes in einem und demselben cyclischen Kerne der Pinabietinsäure wurde versucht, mittels der genannten Reaktion Essigsäure, unter Aufspaltung der einen bzw. von beiden dieser Bindungen, in gewöhnlicher Art anzulagern. Tatsächlich findet, wenn man mehr Eisessig undverdünntere Schwefelsäure (50 Proz.) als nach

Digitized by Google

dem Verfahren der genannten Forscher anwendet, und etwa 20 Stunden auf 75° im Wasserbade erhitzt, eine Einwirkung statt. Das entstandene Produkt, welches in Methylalhohol nunmehr leicht löslich ist, wurde mit Wasser ausgefällt und von Essigsäure durch längeres Waschen mit Wasser befreit. Da es durch Umkrystallisieren nicht gereinigt werden konnte, wurde es noch zweimal in Eisessig gelöst und mit Wasser ausgefällt, gut gewaschen und getrocknet. Die Substanz stellt ein weißgraues, amorphes Pulver dar, das in Soda leicht löslich ist und bei etwa 110° schmilzt.

I. 0,1627 g gaben 0,4531 CO_2 und 0,1268 H_2O.
II. 0,1226 g „ 0,3435 CO_2 „ 0,0972 H_2O.

	I.	II.	im Mittel
C	75,95	76,40	76,17
H	8,72	8,79	8,95

Diese Resultate stimmen weder mit einer einfachen noch mit einer zweimal verlaufenden Bertram-Walbaumschen Reaktion überein, wobei die Körper $C_{20}H_{31}(O.C_2H_3O)O_2$ bzw. $C_{20}H_{32}(O.C_2H_3O)_2O_2$ entstanden sein sollten, merkwürdigerweise passen sie aber auf die einfache Formel $C_{20}H_{28}O_3$, was auf einem Zufall beruhen muß. Meiner Ansicht nach enthielt das analysierte Produkt noch etwas von der ursprünglichen Pinabietinsäure, von der es schwer zu reinigen ist. Wahrscheinlich wird die Reaktion unter Anwendung von stark überschüssigem Eisessig gelingen, was später versucht werden soll.

Versuche zur Addition von Chlorwasserstoff an die Pinabietinsäure in methylalkoholischer Lösung. Wenn man trocknen Chlorwasserstoff in ein Gemenge der Säure mit viel reinem Methylalkohol einleitet, so geht sie in Lösung und nach einiger Zeit krystallisiert eine Substanz aus, die über 150° schmilzt, nachdem sie schon bei etwa 80°, stärker bei etwa 130° sintert. Gemischt mit der Pinabietinsäure zeigt das Produkt keine Erniedrigung

Digitized by Google

des Schmelzpunktes. Es besteht[1]) fast völlig aus dem Ausgangsmaterial, mit etwas von einer chlorhaltigen Substanz gemischt, da es beim Schmelzen im Probierröhrchen etwas Chlorwasserstoff entbindet und auf der Kupferspirale die Flamme für eine kleine Weile grün färbt. Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurden bei 176—178° schmelzende chlorfreie Krystalle erhalten. Aus der ursprünglichen methylalkoholischen Lösung, welche eine leicht lösliche Substanz enthielt, fällt konz. Salzsäure eine krystallinische, nach dem Trocknen im Vakuum über Kalk bei 58—72° schmelzende Substanz aus, die nur 8,56 Proz. Cl statt 10,47 Proz., die sich für das Additionsprodukt $C_{20}H_{30}O_2.HCl$ berechnen, enthält. Eine Reaktion findet also teilweise statt, was zu weiteren Versuchen einladet, obwohl die Addition von Chlorwasserstoff in so verschiedener Weise, strukturell bzw. stereochemisch, stattfinden kann, daß wenig Aussicht für die Gewinnung einheitlicher Produkte vorhanden ist.

In absoluter ätherischer Lösung nimmt Pinabietinsäure, nach einem Versuch von Virtanen, keinen Chlorwasserstoff auf.

4. Farbreaktionen der Pinabietinsäure.

Die Säuren der Abietinsäurereihe zeigen einige charakteristische Farbreaktionen, die, wie Mach[2]) zeigte, mit einigen für Cholesterin aufgefundenen übereinstimmen. Die Pinabietinsäure unterscheidet sich jedoch etwas von den Machschen Angaben.

1. Wenn die Pinabietinsäure, in einem Gemenge von Chloroform und wenig Essigsäureanhydrid aufgelöst, mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt wird,

[1]) Flückiger [Journ. prakt. Chem. 101, 235 (1867)] hat früher die Abietinsäure, allerdings mit dem Schmelzpunkt von etwa 120 bis 150°, aus Kolophonium in der Weise dargestellt, daß er HCl in eine Lösung des letzteren in seinem 7 fachen Gewicht 70 prozentigen Alkohols einleitete.

[2]) Monatsh. 15, 631 (1894).

Digitized by Google

so tritt eine purpurrote Färbung ein, die durch Violett und Blau schnell in Schwarzrot übergeht, worauf bald eine grüne Mißfarbe folgt. Diese Reaktion ist mit der von Mach erhaltenen identisch.

2. Eine mit 3 Vol. konz. Salzsäure und 1 Vol. Ferrichloridlösung versetzte Probe der Säure nimmt, wie die von Mach, beim vorsichtigen Eindampfen eine violettblaue Farbe an.

3. Die Säure löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit gelber, schwach ins Grün nuancierter Färbung. Beim Umschütteln mit Chloroform bleibt dieses ungefärbt. Die Machsche Säure löst sich rot, die Chloroformschicht färbt sich rosa, und die Schwefelsäure zeigt nach einiger Zeit grüne Fluorescenz, welche bei unserer Säure nicht zu beobachten war.

4. Beim Eindampfen seiner Säure mit Salpetersäure und Befeuchten mit Ammoniak beobachtete Mach eine rote Färbung. Unsere Säure färbte sich hierbei orangegelb.

[Zweite Abhandlung.]

Molekulargewicht sowie das Drehungsvermögen der Pinabietinsäure;

von *Ossian Aschan* und *K. E. Ekholm.*

Der experimentelle Inhalt dieser Abhandlung gehört chronologisch zu einer früheren Periode des Studiums des vorliegenden Materials als die vorangehende, welche hauptsächlich die völlige Reindarstellung der Pinabietinsäure behandelt, und hat die Feststellung der empirischen Formel der Säure, sowie ihr optisches Drehungsvermögen, welches sehr eigentümlich ist, zum Gegenstand. Beide wurden in Gemeinschaft mit Mag. Phil. K. E. Ekholm eingehend untersucht, und den Resultaten mußte daher ein breiterer Raum geschaffen werden. Daß ver-

Digitized by Google

hältnismäßig viel Arbeit zur Feststellung des Molekulargewichts nötig war, beruht darauf, daß die ersten mit einer bei 167,5—169,5° schmelzenden Pinabietinsäure ausgeführten Verbrennungen Zahlen gaben, welche besser auf die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ als auf $C_{20}H_{30}O_2$ stimmten[1]), wie die folgenden Zahlen (Mittelwert von drei Analysen) zeigen:

	Berechnet für		Gef.
	$C_{20}H_{30}O_2$	$C_{19}H_{28}O_2$	
C	79,41	79,11	79,26
H	10,00	9,77	9,68

Vierzehn ebullioskopische Bestimmungen des Molgewichts desselben Präparates in absolutem Äther, deren Werte zwischen 306,9 und 250,0 variierten, ergaben im Mittel 279,2 (berechnet 288,2 für $C_{19}H_{28}O_2$ und 302,3 für $C_{20}H_{30}O_2$), was der ersteren Formel viel näherliegt.[2]) Dasselbe Resultat gaben auch 13 Titrierungen mit Kali- und Natronlauge. Im Mittel wurde die Zahl 281 für das Molgewicht erhalten.

Indes führten erneute Krystallisationen schon damals zu einer reineren Säure, die bei 176—178° schmolz (die letzten Krystallfragmente in der bereits geschmolzenen Masse verschwanden erst gegen 182°). Nach der vorangehenden Abhandlung gelingt es durch Umlösen in Soda und Fällen mit Kohlensäure, den Schmelzpunkt des größten Teils der Säure verhältnismäßig leicht auf 182 bis 183° zu erhöhen. Die Drehung der Polarisations-

[1]) In meiner ersten vorläufigen Mitteilung [Finska Kemistsfamf. Meddel. **26**, 70 (1917)] wurde jene in Frage gestellt. In den 25 Jahre älteren Abhandlungen von Mach [Monatsh. **14**, 187 (1893); **15**, 627 (1894)] über die gewöhnliche Abietinsäure wurde dieselbe Formel als bewiesen betrachtet.

[2]) Es ist keineswegs ausgeschlossen, daß in dem untersuchten Material aus der Sulfatcelluloselauge, welches beim Eindunsten der Lauge einer höheren Temperatur ausgesetzt worden ist, niedrigere Homologen der Harzsäurereihe vorhanden sein könnten, zumal da A. I. Virtanen in der nachfolgenden Abhandlung gezeigt hat, daß eine Methylgruppe an dem hydrierten Phenanthrenringe beim Erhitzen leicht abspaltbar ist.

Digitized by Google

ebene erleidet jedoch (vgl. die nachfolgende Abhandlung von A. J. Virtanen) durch die winzigen Mengen von Verunreinigungen, welche unserer früher erhaltenen, bei 176—178° schmelzenden Säure anhaften, keine Veränderung, so daß man sie für chemisch rein im gewöhnlichen Sinne halten kann. Die mit dieser Säure erhaltenen Analysen ergaben nun auch Zahlen, die vorzüglich für die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ stimmten.

I. 0,1356 g gaben 0,3940 CO_2 und 0,1236 H_2O.
II. 0,1692 g „ 0,4918 CO_2 „ 0,1515 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{30}O_2$	Gef. I	II	im Mittel
C	79,41	79,25	79,27	79,26
H	10,00	10,20	10,02	10,11

Diese Tatsachen berechtigen, die mit demselben Präparate in dieser Abhandlung erhaltenen Zahlen für die, sowohl durch Titrierung wie nach E. Beckmann ausgeführten Molgewichtsbestimmungen, sowie für die Bestimmung des Drehungsvermögens als so zuverlässig anzusehen, daß man auf sie weitere Schlüsse gründen kann.

1. Bestimmung des Molekulargewichts.

A. Ebullioskopisch.

Für die Bestimmungen, wozu, wie angegeben, die bei 176—178° schmelzende Pinabietinsäure angewandt wurde, wurde teils ein Beckmann-Apparat mit Luftmantel[1]), teils einer mit Dampfmantel[2]) angewandt; sie wurden in gewöhnlicher Weise, mit absolutem Äther als Lösungsmittel, ausgeführt. Die Konstanz des Siedens war vorzüglich (die Temperatur änderte sich in 10 Minuten nur etwa um $^2/_{1000}$ Grad). Vom Gewicht des Lösungsmittels, das in einer Menge von 26 ccm ($d_{20} = 0{,}715$) einfiltriert wurde, zog man 0,175 g ab, welche Menge

[1]) E. Beckmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 246 (1896).
[2]) Derselbe, a. a. O. 8, 223 (1891).

Digitized by Google

während des Versuches auf den inneren Wänden des Gefäßes und Kühlers kondensiert ist.[1]).

Das Resultat findet sich in der folgenden Tabelle.

Tabelle I.

Versuch	Menge d. Lösungsmittels	Substanzmenge	Siedepunktserhöhung	Molgewicht	Mittel
I	18,42 g	0,4912g	0,192°	293,1	
	18,42	1,0218	0,178	309,7	301,4
II	18,42	0,4144	0,160	296,7	
	18,42	0,8759	0,329	305,0	
	18,42	1,1977	0,442	310,4	304,0

Molgewicht: 302,7

Das Molgewicht für $C_{20}H_{30}O_2$ berechnet sich zu 302,3, weshalb die Übereinstimmung vorzüglich ist. In der Pinabietinsäure hat man es daher mit einer gewöhnlichen Harzsäure zu tun.

B. Durch Titrieren.

Als Indicator läßt sich Phenolphthalein, trotz der großen Indifferenz der Säure, gut anwenden. Um genaue Resultate zu erzielen, empfiehlt sich folgende Arbeitsweise, die aus einer Menge von Versuchsreihen hervorgegangen ist.

Eine Natronlösung wurde bereitet durch Auflösen von etwa 1,1 g met. Natrium in 30 g gewöhnlichem, reinem, 96 prozentigem Äthylalkohol in einem $^1/_2$ Liter-Stehkolben, dessen Mündung mit einem Uhrglas geschlossen war. Nach erfolgter Reaktion und Abspülen des Uhrglases wurde Wasser zu 500 ccm zugegeben. Nach genauer Bestimmung des Titers unter Anwendung von Phenolphthalein, zeigte sich die Lösung als 0,08457-normal. T_{NaOH} = 0,00338 g/ccm.

1. 0,4141 g Pinabietinsäure wurden in 40 ccm 90 prozentigem Alkohol gelöst, Wasser zugetröpfelt, bis eine bleibende Fällung entstanden war, die durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol beseitigt wurde. Die Titrierung fand dann direkt mit der Natronlauge statt. Der Verbrauch war 16,21 ccm. Molgewicht 302,1.

2. Angewandt 0,5786 g Substanz und 50 ccm Alkohol (90 prozentig). Verbraucht 22,75 ccm Natronlauge. Molgewicht 300,8.

[1]) Derselbe, a. a. O. 8, 223 (1891).

Digitized by Google

3. Bei diesem Versuch wurde in etwas anderer Weise verfahren. Man löste 0,8180 g Substanz in 80 ccm Alkohol (90prozentig), versetzte mit 40 ccm überschüssiger Natronlösung und titrierte den Überschuß mit $^n/_{10}$-Oxalsäurelösung zurück. Für die Neutralisation der Harzsäure wurden 32,11 ccm Natronlösung verbraucht. Molgewicht 301,2.

4. Wie unter 3. gearbeitet. 0,9928 g Substanz, in 90 ccm 90prozentigem Alkohol aufgelöst, wurden mit 50 ccm der Natronlösung versetzt. Dann wurde wieder mit $^n/_{10}$-Oxalsäure zurücktitriert. Verbrauch 39,08 ccm NaOH-Lösung für die Substanzmenge. Molgewicht 300,4.

Als Mittel der vier Bestimmungen resultierte die Zahl 301,4, welche also wieder mit der für die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ genau übereinstimmt. Irgendein Zweifel über die Zusammensetzung der Pinabietinsäure nach der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ bleibt demnach nicht übrig.

2. Das Drehungsvermögen der Pinabietinsäure.

Wie schon einleitend bemerkt, zeigt die Pinabietinsäure ein abnormes Verhalten zum polarisierten Lichtstrahl. *Das Drehungsvermögen* der Säure wird nämlich durch das Auflösen in verschiedenen Lösungsmitteln in hohem Maße beeinflußt. Es ist seit längerer Zeit bekannt, daß Lösungen optisch-aktiver Substanzen in verschiedenen Solventien, die gleiche Konzentration vorausgesetzt, das polarisierte Licht ungleich stark drehen, ohne daß es möglich war, eine allgemeine Ursache dafür aufzufinden.[1]) Die beobachteten Zahlen zeigen jedoch im allgemeinen relativ kleine Abweichungen.

Es war daher überraschend, als wir schon bei der weniger reinen Substanz vom Schmelzpunkt von etwa 167,5—169,5° in einer 5,91 prozentigen *Benzollösung* zu der Konstante $[\alpha]_D^{20} = +30{,}59$ kamen, dagegen beim Auflösen des aus dieser Lösung beim Verdampfen erhaltenen Rückstandes in *absolutem Alkohol* (Konzentration der

[1]) Literatur hierüber: vgl. Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 345, 378 (1905); **39**, 658 (1906); **40**, 2463 (1907). Patterson, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 4090 (1905); **40**, 1243 (1907). Ein Referat dieser Arbeiten findet sich in der nachfolgenden Abhandlung von A. I. Virtanen.

Digitized by Google

Lösung 5,04 Proz.) die Konstante $[\alpha]_D^{20} = -15{,}37$, und also einen Gesamtunterschied von etwa 46 Einheiten nur durch den Wechsel des Lösungsmittels erhielten. Als wir dann nach weiterem Umkrystallisieren zu der reinen Substanz vom Schmelzpunkt 176—178° (Schmelzen der letzten Krystallfragmente bei 182°) gelangten, zeigte es sich, daß der beobachtete Unterschied nicht etwa auf beigemengten Verunreinigungen beruhte, sondern der Pinabietinsäure eigen war. Allerdings hätte sich das spezifische Drehungsvermögen für Lösungen in den beiden Lösungsmitteln graduell verändert, aber der totale Unterschied war jetzt auf die Zahl 52 gestiegen. In etwa 10 prozentiger absolut *alkoholischer Lösung* war nämlich die $[\alpha]_D$-Konstante auf etwa **— 31** gestiegen, während sie in *Benzollösung* jetzt etwa **+ 21** betrug.

Dadurch war festgestellt, daß man es hier mit einer, substantiellen Eigenschaft der Pinabietinsäure zu tun hatte, deren rätselhafte Natur zu einer eingehenden Untersuchung einlud. Sie wurde unter Anwendung von 12 Lösungsmitteln mit der bei 176—178° schmelzenden Säure ausgeführt. Letztere ließen sich in zwei Reihen einteilen, nämlich in solche, deren Lösungen eine positive, und andere, deren Lösungen eine negative Drehung aufzuweisen hatten.

Bevor wir die Resultate im einzelnen besprechen, lassen wir in den folgenden Tabellen II und III die Versuchsresultate folgen. Wir bemerken, daß die spez. Gewichte der Lösungen mittels Pyknometers und im allgemeinen bei 20° bestimmt sind; wenn die Dichte bei anderer Temperatur festgestellt worden war, wurde sie unter Anwendung der Brühlschen Konstante von 0,0008 pro Grad interpoliert. Die konstant siedenden Lösungsmittel waren, mit Ausnahme des Chloroforms, schließlich über Natrium destilliert.

Zur besseren Übersicht seien die Resultate unter Angabe der Mittelzahlen für die Lösungsmittel, für welche mehrere Bestimmungen vorliegen, in Tabelle III zusammengestellt.

Digitized by Google

Tabelle II.

Nr.	Lösungsmittel	Menge		Prozentgehalt der Lösung	t in °	d_4^t	l	α_D in °	$[\alpha]_D^t$
		d. Lösungsmittels in g	der Substanz in g						
1	*Benzol*	17,8975	0,4782	2,60	22	0,8767	2 dm	+ 0,95	+ 20,84
2		23,1541	0,6620	2,78	21	0,8762	2 „	+ 1,06	+ 21,76
3	*Toluol*	15,4254	0,2945	1,87	20	0,8678	1 „	+ 0,354	+ 21,81
4	*m-Xylol* (Handelsprodukt)	14,0283	0,3272	2,28	20	0,8676	1 „	+ 0,508	+ 25,68
5	*p-Cymol*	19,6750	0,3912	1,95	20	0,8601	1 „	+ 0,27	+ 16,10
6	*Mesitylen*	10,4157	0,2402	2,25	20	0,8649	2,5 cm	+ 0,043	+ 8,84
7	*Absoluter Alkohol*	17,2133	0,5632	3,17	21	0,7970	1 dm	− 0,78	− 30,87
8		16,7365	1,1620	6,49	21	0,8045	1 „	− 1,60	− 30,64
9	*Methylalkohol* ..	24,6594	0,6121	2,42	20	0,7987	1 „	− 0,565	− 29,23
10		18,1471	0,4013	2,16	22	0,7946	2 „	− 1,02	− 29,71
11	*Essigäther*	18,4071	0,3556	1,90	21	0,9015	1 „	− 0,40	− 23,35
12	*Chloroform*	28,0707	0,3248	1,14	21	1,4700	1 „	− 0,336	− 20,05
13	*Aceton*	13,6983	0,4829	3,41	20	0,7955	1 „	− 0,52	− 19,17
14	*Äther*	12,9581	0,3974	2,98	20	0,7241	1 „	− 0,66	− 30,59
15	*Petroläther* (Siedep. 64—66°)	27,8336	0,6621	2,32	21	0,6704	1 „	− 0,24	− 15,43
16		24,5398	0,5448	2,17	20	0,6519	1 „	− 0,20	− 14,13
17		19,9802	0,3673	1,81	20	0,6399	2 „	− 0,33	− 14,03

Digitized by Google

Tabelle III.

A. Positive Drehung: Lösung in	$[\alpha]_D$	B. Negative Drehung: Lösung in	$[\alpha]_D$
Benzol	+ 21,3	*Absolut. Alkohol* .	— 30,76
Toluol	+ 21,81	*Methylalkohol* . .	— 29,47
m-Xylol	+ 25,68	*Essigäther* . . .	— 23,35
p-Cymol	+ 16,10	*Chloroform* . . .	— 20,05
Mesitylen	+ 8,84	*Aceton*	— 19,17
		Äther	— 30,59
		Petroläther . . .	— 14,53

Bei einer näheren Betrachtung dieser Werte könnte die Vorstellung aufkommen, daß hier zwei verschiedene Säuren vorlägen. Die Einheitlichkeit der Pinabietinsäure ist jedoch durch den oben geführten Nachweis außer jeden Zweifel gestellt. Daß das auffallende optische Verhalten nur in gelöstem Zustande, und dabei durch die Gegenwart der betreffenden Lösungsmittel bedingt ist, geht aus den folgenden Versuchen hervor.

1. Von der zu der Bestimmung 8 der Tabelle II angewandten stark *linksdrehenden absolut-alkoholischen* Lösung wurde eine Menge von 18 ccm bei gewöhnlicher Wärme verdunstet und im Vakuum vom Alkohol befreit. Gewicht des Rückstandes 0,9413 g, wogegen die berechnete Menge der Pinabietinsäure in 18 ccm Lösung 0,9408 g beträgt. Die rückständige Säure schmolz bei 174—176°; die Schmelze war bei 178° klar. Die geringe Erniedrigung des Schmelzpunktes war wohl auf Spuren eines noch rückständigen Alkoholgehaltes oder einer minimalen Oxydation an der Luft zurückzuführen. Als nun 0,8980 g des Rückstandes in 15,4582 g reinen Benzols aufgelöst und die Lösung bei 21° im 1 dm-Rohr polarisiert wurde (Prozentgehalt der Lösung 5,49 Proz., $d_4^{21} = 0{,}8867$), erhielt man die Drehungswinkel $\alpha_D^{21} = +1{,}12°$ und $[\alpha]_D^{21} = +23{,}01$.

Aus der stark linksdrehenden absolut-alkoholischen Lösung der Säure war also durch die einfachen Operationen: Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur und Auflösen in Benzol, eine stark rechtsdrehende Benzollösung entstanden.

2. Als 26 g der beiden polarisierten, ebenfalls kräftig *linksdrehenden methylalkoholischen* Lösungen der Versuche 9 und 10 der Tabelle II verdunstet und im Vakuum getrocknet wurden, entstand

Digitized by Google

ein Rückstand von 0,5055 g statt der berechneten 0,5025 g (Schmelzpunkt 173—174°, die Schmelze war völlig klar bei 176°). Nach einmaligem Umkrystallisieren aus 90prozentigem Methylalkohol schmolz eine Probe bei 174—176° (die Schmelze völlig klar bei 179°). Als 0,5936 g dieser Krystalle, in 14,9742 g reinen Benzols aufgelöst, im 1 dm-Rohr polarisiert wurden (Prozentgehalt 3,81; Temperatur 22°; $d_4^{22} = 0{,}8822$), war die Drehung $\alpha_D + 0{,}796°$ und $[\alpha]_D^{22} = +23{,}68$.

3. Außerdem wurde die in der *linksdrehenden Petroläther*lösung aufgelöste Substanz aus dem Versuch 15 der Tabelle II von neuem polarisiert. Der Rückstand wurde nach 70stündigem Verweilen im Vakuum in einer Menge von 0,4960 g statt der berechneten 0,4672 g zurückerhalten; die Säure läßt sich nur äußerst schwierig von Petroläther bzw. anderen als Lösungsmittel angewandten Kohlenwasserstoffen befreien. Aus der Lösung der Probe 17 der Tabelle II wurde der ähnliche Rückstand, um die ursprüngliche Pinabietinsäure nachzuweisen, beim Umkrystallisieren aus 90prozentigem Methylalkohol in Krystallen vom Schmelzp. 176—178° erhalten, die erst bei 182° völlig geschmolzen waren. Für die erneute Polarisierung wurden aber (aus dem Rückstand des Versuchs 15) 0,4734 g in 11,0565 g Benzol aufgelöst (Prozentgehalt 4,11). Bei 21° drehte diese Lösung ($d_4^{21} = 0{,}8837$) im 1 dm-Rohr + 0,733°, was zu $[\alpha]_D^{21} = +20{,}18$ führt. Auch in diesem Falle schlug also die ursprüngliche Linksdrehung in der Ligroinlösung in die starke Rechtsdrehung der Benzollösung um.

4. Dieser Versuch bildet den Gegensatz zu dem obigen Versuche 1, indem der Rückstand aus einer Benzollösung der Pinabietinsäure (Schmelzp. 176—178°; die letzten Krystalle schmolzen bei 182°) in absolut alkoholischer Lösung von neuem polarisiert wurde. Die ursprüngliche Benzollösung enthielt 1,2309 g Säure und 15,3955 g Benzol; Konzentration 7,40 Proz. Die Lösung ($d_4^{27} = 0{,}8833$) zeigte bei 27° im 2 dm Rohr $\alpha_D = +2{,}73°$, woraus $[\alpha]_D^{27} = +20{,}88$.

Die Benzollösung wurde in einem trocknen Luftstrom bei gewöhnlicher Wärme verdunstet und der Rückstand im Vakuum möglichst vollständig vom Benzol befreit. Von dem Rückstand wurden 0,5580 g in 10,2277 g absolutem Alkohohol gelöst; Konzentration 5,17 Proz. ($d_4^{27} = 0{,}7952$). Die Lösung zeigte im 1 dm-Rohr bei 27° einen Drehungswinkel $\alpha_D = -1{,}29$. $[\alpha]_D^{27} = -31{,}38$.

Hieraus geht hervor, daß die Drehungsrichtung wieder von dem alten positiven Benzolwert zu dem früher gefundenen negativen Wert in absolutem Alkohol umschlägt, wenn der Benzolrückstand in Alkohol aufgelöst wird.

Ein Blick auf die Werte der Drehung (Tabelle III) in den beiden Reihen der verschiedenen Lösungsmitte

Digitized by Google

zeigt, daß die Rechtsdrehung der Pinabietinsäure, soweit die bisherigen Untersuchungen ergeben haben, ausschließlich unter Anwendung von Benzolkohlenwasserstoffen, die Linksdrehung dagegen mit Alkoholen und anderen gewöhnlicheren sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln sowie, unter den sauerstofffreien Solventien, mit Chloroform und Petroläther auftritt; dem Siedep. 64—66° nach, sowie daraus zu schließen, daß das spez. Gew. der polarisierten Pinabietinsäurelösungen der Versuche 15—17 sehr niedrig ist, besteht dieser Petroläther wohl fast ausschließlich aus Hexanen. Daß also ein Gemenge von diesen Paraffinkohlenwasserstoffen eine Drehung in anderer Richtung als die Benzolkohlenwasserstoffe bewirken, ist bemerkenswert.

Das eigentümliche polarimetrische Verhalten der Pinabietinsäure schien zunächst erklärlich, entweder 1. durch die Annahme, daß die Säure in ihrer Lösung in Benzol bzw. dessen Homologen *bi- oder polymolekular auftreten würde*, wogegen die Solventien der zweiten Reihe dieselbe, wie für den Äther gezeigt wurde, monomolekular auflösen würden; oder 2. dadurch, daß sich die Benzolkohlenwasserstoffe an die Pinabietinsäure zu irgendwelcher *molekularen Additionsverbindung* anlagerten, die die entgegengesetzte Drehungsrichtung hätten.

Über die erste Annahme müßten darauf gerichtete Molgewichtsbestimmungen entscheiden, welche teils von uns, teils von A. I. Virtanen (vgl. die folgende Abhandlung) ebullioskopisch ausgeführt wurden. Der Letztgenannte erhielt in Äther das Molgewicht 300,8, in absolutem Alkohol 296,9. Wir erhielten (s. o.) in Äther 303,0, während die Werte in Chloroform, Essigäther und wasserfreiem Aceton zwischen 243,5 und 200,9 variierten; allerdings war die angewandte Pinabietinsäure, wie wir später fanden, nicht völlig rein, weshalb die niedrigen Werte z. T. auf kleine Verunreinigungen zurückgeführt werden können. Von erheblichem Interesse ist nun die Tatsache, daß Virtanen bei der kryoskopischen Bestimmung

Digitized by Google

in Benzol im Mittel von drei Versuchen die Zahl 542,7 erhielt. Für $C_{20}H_{30}O_2$ berechnet sich 302,3, folglich kommt die Pinabietinsäure in Benzol bei niederer Temperatur mit der fast doppelten Molekulargröße vor. Eine weitere wichtige Beobachtung von Virtanen war indes für die angenommene Erklärung im negativem Sinne entscheidend. Auf seine Darlegung hinweisend, sei hier nur hervorgehoben, daß der Methyl- und Äthylester der Pinabietinsäure, welche beide, sowohl in absolutem Alkohol (ebullioskopisch) wie in Benzol (kryoskopisch) aufgelöst, normale monomolekulare Werte für das Molgewicht zeigen, die für die freie Säure erwähnte Abnormität ergeben, daß sie in Benzol, Toluol bzw. Cymol rechtsdrehend, in Methyl- und Äthylalkohol, Äther und Chloroform linksdrehend sind.

Über die eventuelle Bildung loser Molekularverbindungen der Pinabietinsäure mit Benzolkohlenwasserstoffen.

Diese zweite, oben in Betracht gezogene Erklärungsmöglichkeit für das eigentümliche polarimetrische Verhalten der Säure in verschiedenen Lösungsmitteln wurde einer recht mühsamen Untersuchung unterworfen. Sie hatte eine gewisse Stütze in der Beobachtung, daß die letzten Reste des Benzols bzw. seiner Homologen beim Verdunsten der betreffenden Lösungen nur sehr schwierig und eigentümlicherweise erst durch Umkrystallisieren entfernt werden können; allerdings ist dasselbe z. T. auch der Fall mit den Rückständen der Lösungen in Petroläther, Chloroform und Aceton, nicht aber mit den der alkoholischen und methylalkoholischen Lösungen.

Zur Entscheidung der Frage wurden zwei Versuchsreihen angestellt. Zu einer Benzollösung der Pinabietinsäure wurden abgewogene Mengen von absolutem Alkohol allmählich hinzugesetzt und die Drehung der Lösungen bestimmt (Reihe I). Andererseits fügten wir zu der konzentrierten absolut-alkoholischen Lösung der Säure stufenweise Benzol hinzu und ermittelten wieder jedes-

Digitized by Google

mal die Konstante $[\alpha]_D$ (Reihe II). Anfänglich wurden in beiden Fällen 1, 2, 3 und 10 Mole des zweiten Lösungsmittels in ziemlich genauen Mengen und nachher größere, schließlich bis auf 80 Proz. betragende Quantitäten zugegeben. Dadurch wollten wir feststellen, ob die Drehung ohne Knicke normal zunahm und nach Passieren des Nullwertes allmählich wieder zu dem früher bestimmten negativen bzw. positiven Endwert der früher untersuchten Lösungen mit einheitlichem Lösungsmittel, ohne abnorme Biegungen der erhaltenen Kurven, gelangte. Die experimentellen Resultate sind nachstehend tabellarisch zusammengestellt.

Reihe I. Zusatz von absolutem Alkohol zur Benzollösung der Säure.

Die ursprüngliche Benzollösung wurde aus 1,7816 g Abietinsäre und 86,5417 g Benzol bereitet. Die Rohrlänge überall 1 dm.

Tabelle IV.

Nr.	Prozentgehalt der Lösung an			t	d_4^t	α_D^t	$[\alpha]_D^t$
	Benzol	absolutem Alkohol	Pinabietinsäure				
1	97,98	0,0	2,02	23°	0,8789	+0,39°	+21,97
2	97,68	0,32	2,01	23°	0,8782	+0,37°	+20,96
3	97,36	0,64	2,00	23°	0,8779	+0,31°	+17,66
4	97,04	0,96	2,00	24°	0,8768	+0,245°	+13,97
5	94,91	3,13	1,96	24°	0,8749	+0,07°	+ 4,08
6	88,01	10,20	1,79	24°	0,8667	−0,02°	− 1,15
7	81,60	16,72	1,68	24°	0,8609	−0,056°	− 3,87
8	65,91	32,73	1,36	23°	0,8460	−0,147°	−12,78
9	39,19	60,00	0,81	24°	0,8220	−0,156°	−23,43
10	19,59	80,00	0,41	24°	0,8044	−0,09°	−27,29

In der Tabelle bezeichnen die Alkoholmengen der Versuche 2, 3, 4 und 5 fast genau 1, 2, 3 und 10 Moleküle auf die vorhandene Pinabietinsäuremenge und wurden so gewählt, um eventuell etwaige in der Lösung existierende Molekularverbindungen zwischen Säure und Alkohol nachweisen zu können.

Digitized by Google

In dieser Versuchsreihe nahm die ursprüngliche Rechtsdrehung $[\alpha]_D = +21{,}9$ bei steigender Alkoholkonzentration schnell ab, um bei etwa 8 Proz. den Nullpunkt zu passieren. Nachher steigt sie ganz allmählich, jetzt mit negativem Zeichen und fortwährend ohne jede abnorme Abweichung.

Wenn man eine Kurve in ein Koordinatensystem einzeichnet, worin das spezifische Drehungsvermögen die Abszisse und die Alkoholmengen die Ordinate ausmachen, so erhält man eine fortlaufende Linie in Form einer halbierten Parabel. Irgendwelche Knicke treten, bei Zusatz der genannten molekularen Alkoholmengen, nicht auf. Daher war die Existenz von beständigen additionellen Alkoholverbindungen, wenigstens in den Lösungen mit etwas mehr Benzol, nicht nachweisbar.

Reihe II. Zusatz von Benzol zu der Lösung der Säure in absolutem Alkohol.

Die ursprüngliche Alkohollösung wurde aus 2,6071 g Pinabietinsäure in 47,2198 g Alkohol hergestellt. Versuche wurden hier unter sukzessiver Zugabe von 1, 2, 3 und 10 Molen Benzol, und weitere fünf unter Zusatz von 20, 40, 60, 80 und 97 Proz. Benzol ausgeführt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V.

Nr.	Prozentgehalt der Lösung an			t	d_4^t	α_D^t	$[\alpha]_D^t$
	absolutem Alkohol	Benzol	Pinabietinsäure				
1	94,77	0,00	5,23	25°	0,7975	−1,268°	−30,40
2	93,44	1,40	5,16	26°	0,7974	−1,189°	−28,90
3	92,15	2,76	5,09	26°	0,7980	−1,167°	−28,73
4	90,90	4,08	5,02	25°	0,8000	−1,136°	−28,29
5	82,83	12,60	4,57	25°	0,8044	−1,04°	−28,29
6	75,82	20,00	4,18	25°	0,8129	−0,886°	−26,07
7	57,86	40,00	2,14	25°	0,8322	−0,39°	−21,90
8	37,91	60,00	2,09	25°	0,8414	−0,23°	−13,80
9	18,95	80,00	1,05	25°	0,8567	−0,056°	− 6,23
10	1,99	97,00	1,01	26°	0,8727	+0,11°	+ 5,0

Digitized by Google

In dieser Reihe nimmt die anfangs starke Linksdrehung der absolut alkoholischen Lösung der Pinabietinsäure von etwa — 31 langsam ab und geht, wenn die Konzentration des allmählich zugesetzten Benzols stark zunimmt, in eine Rechtsdrehung über. Der Nullwert tritt erst bei etwa 92 Proz. Benzol auf, in Übereinstimmung mit dem entgegengesetzten Verhalten der Benzollösung auf Zusatz von absolutem Alkohol (Reihe I). Die ersten Zusätze von 1, 2, 3 und 10 Mol. Benzol zu der alkoholischen Lösung erzeugten keine „Knicke" auf der gemäß den erhaltenen Zahlen und unter Anwendung desselben Koordinatensystems wie in der Reihe I aufgezeichneten Kurve. Die Existenz irgend welcher additionellen, wenigstens in Gegenwart von viel Alkohol beständigen Molekularverbindungen zwischen Pinabietinsäure und Benzol war also nicht nachweisbar.

Die beiden Kurven laufen einander parallel in minimaler, wohl durch Versuchsfehler bedingten Entfernung, bzw. decken sich stellenweise. Auch dieser Umstand spricht gegen die Addition von Lösungsmittel und Substanz.

Auf folgenden Umstand möchten wir jedoch aufmerksam machen. Die beiden einander gleichen Kurven bilden keine Gerade und die Kurven schneiden nicht die Ordinate in derjenigen Entfernung von dem Schnittpunkte desselben durch die Abszisse, welche der Proportion der Zahlenwerte für $[\alpha]_D$ (etwa 21 für Benzol und etwa 31 für den Alkohol) entsprechen müßte. Hieraus scheint doch irgendeine Verschiedenheit in der Art der Einwirkung der beiden Solventien — sowie von Solventien überhaupt — vorzuliegen. Von welcher Art diese Verschiedenheit ist, entzieht sich vorläufig jeder Beurteilung.

Unsere Untersuchung ergab auch keine Entscheidung über die Hauptfrage, warum die Drehungszahlen so stark voneinander abweichen, wie man sie etwa in Lösungen zweier stark drehenden Antipoden beobachten kann.

Digitized by Google

3. Das Vorhandensein einer anderen stark rechtsdrehenden Säure in der rohen Pinabietinsäure.

Bezüglich der eingangs erwähnten ersten Analysen sowie der Molgewichts- und Drehungsbestimmungen wurde erwähnt, daß die bei etwa 167,5—169,5° schmelzende, noch unreine Pinabietinsäure Zahlen ergibt, die von den später mit der reinen, bei 176–178° (mit Verschwinden der letzten Krystallfragmente bei 182°) schmelzenden Säure erhaltenen beträchtlich abweichen. Beim Vergleich der Zahlen für die Drehung der beiden Präparate in absolutem Alkohol und in Benzol miteinander ergibt sich nun, daß das Präparat vom Schmelzp. 167,5—169,5° mit einer Säure, wohl einer anderen Harzsäure, verunreinigt ist, welche *in den beiden Lösungsmitteln nach rechts dreht.* Folgende Zusammenstellung läßt dies deutlich ersehen:

A. bedeutet eine unreine Säure (Schmelzp. 167,5—169,5°).
B. „ die reine Säure (Schmelzp. 176—178°).
$[\alpha]_D$ für A. in absolut alkoholischer Lösung − 16,57.
„ „ B. „ „ „ „ − 30,76.
„ „ A. „ Benzollösung . . . . . + 30,59.
„ „ B. „ „ . . . . . + 21,3.

Durch die Verunreinigung in A. wurde also die Linksdrehung in absolutem Alkohol um 14,19 Einheiten erniedrigt, und die Rechtsdrehung in Benzol um 9,29 Einheiten erhöht.

Für die reine Säure B. wurde schon früher gezeigt, daß, wenn man nach Verjagen des einen Lösungsmittels (Alkohol oder Benzol bzw. Benzol oder Alkohol) dieselben wechselt, die für das neue Lösungsmittel charakteristische Drehung unter Umkehrung der Drehungsrichtung eintritt. Dasselbe ließ sich nun auch für die unreine Säure A. in entsprechender Weise beobachten; in dem folgenden Schema wurde die zweite Zahl der beiden Reihen unter Anwendung des umkrystallisierten Rückstandes aus der vorhergehenden Lösung erhalten:

Säure A. < in Benzol + 30,59 → in Alkohol − 15,37.
in Alkohol − 16,57 → in Benzol + 27,53.

Digitized by Google

Die kleinen Abweichungen beruhen auf dem Umkrystallisieren der angewandten Rückstände der Lösungen.

Über die Natur der verunreinigenden rechtsdrehenden Säure läßt sich nichts Bestimmtes aussagen. Soviel ist aus anderen Untersuchungen zu entnehmen, daß letztere nicht mit der bei der Reinigung des Natriumsalzes der unreinen Pinabietinsäure mittels Kohlensäure gelöst bleibenden Säure (vgl. die vorangehende Abhandlung über Pinabietinsäure) identisch ist, denn diese zeigt z. B. in alkoholischer Lösung fast die gleiche Linksdrehung wie die Pinabietinsäure. Wir nehmen jedoch aus verschiedenen Gründen an, daß hier eine andere Harzsäure vorliegt.

Anhang. Einige Beobachtungen über die Harzsäuren der finnländischen Kiefer (*Pinus silvestris Linn.*).

Schon vor längerer Zeit erhielt der eine von uns durch die freundliche Vermittlung des Herrn Fabrikbesitzer Mathias Bonn, Bonnäs und Kolho, 500 g ausgeflossenen Kiefernharzes, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken. Dieses Material wurde damals mit 1400 g 80prozentigen Alkohols stehen gelassen. Da die Sulfatcellulose, zum Unterschied von der Sulfitcellulose, oft aus Holzabfällen der Kiefer bereitet wird, so hatte es jetzt, nachdem wir die Pinabietinsäure und besonders ihre Schwerlöslichkeit in 80prozentigem Alkohol kennen gelernt hatten, ein erhebliches Interesse, nach derselben in dem ausgeflossenen Harze zu fahnden. Falls sie zugegen war, müßte sie in dem Bodensatze, der während 12 Jahren nach dem Zusatz des überschüssigen Alkohols ungelöst geblieben war, vorhanden sein.

Auf dem Saugfilter blieben 140 g als graues Pulver, das mit Holz- bzw. Rindenstückchen vermengt war, zurück. Letztere wurden in einer Menge von 46 g beim Auflösen der Harzsäuren in 80prozentigem Alkohol auf dem Wasserbade entfernt. Die abfiltrierte dunkelgefärbte Lösung schied nach 1 Stunde Krystalle ab, die jedoch mit einem Öle vermengt waren. Zur Lösung des letzteren wurden 50 ccm 96prozentigen Alkohols zugegeben. Die nach Stehen

Digitized by Google

über Nacht an einem kalten Ort in einer Menge von 23,5 g ausgeschiedene pulverförmige gelbe Säure schmolz nach dem Waschen und Trocknen im Vakuum bei 139—141° (Sintern bei 129°). Sie wurde einmal aus 80prozentigem Alkohol und zweimal aus 93prozentigem Methylalkohol umkrystallisiert. Da durch die letzte Operation keine Erhöhung des Schmelzpunktes der nunmehr bei 148 bis 149° schmelzenden Substanz erfolgte, wurden die jetzt resultierenden 10 g mit methylalkoholischem Kali 40 Minuten lang gekocht und die aus dem Kaliumsalze wieder abgeschiedene Säure aus 80prozentigem Äthylalkohol zweimal umkrystallisiert. Dabei war nunmehr der Schmelzpunkt der 4 g betragenden Substanzmenge, nachdem sie noch auf unglasiertem Porzellan mehrmals mit 80prozentigem Alkohol befeuchtet und dann getrocknet worden war, nach Sintern von 145,5° an auf 166,5—169,5° (die letzten Krystallfragmente schmelzen erst bei 177°) gestiegen.

Dieses Produkt konnte nun Pinabietinsäure sein. Dies wurde durch die Bestimmung des Schmelzpunktes des Gemenges mit unserem Präparate des ersteren bestimmt. Das Sintern fand jetzt bei 134° statt, und der Schmelzpunkt war bei 145—147°, unter Schmelzen der letzten Krystallfragmente bei 162,2°. Pinabietinsäure lag sicher nicht vor, sondern wahrscheinlich war gewöhnliche Abietinsäure vorhanden.

Diese Annahme wurde durch folgenden Versuch noch wahrscheinlicher. Eine kleine Menge der gereinigten Säure aus dem Föhrenharze wurde in 2prozentiger Natronlauge unter Erwärmen gelöst. Beim Erkalten entstand eine Gallerte, worin keine Krystalle auch nach mehrtägigem Stehen beobachtet werden konnten. Vesterberg[1]) scheidet Pimarsäure von den Säuren der Pimarsäuregruppe mittels der Natriumsalze ab. Pimarsäure bildet ein schwerlösliches, gut krystallisierendes Natriumsalz, wogegen die Säuren der Abietinsäuregruppe eine Gallerte liefern. Die Pinabietinsäure liefert auch ein völlig festes, wenn auch mehr pulverförmiges Natriumsalz.

Eine kleine Menge der Säure aus dem Kiefernharze gab auch beim Lösen in 4prozentiger Ammoniaklösung eine Lösung, die beim Erkalten gallertartig erstarrte; auch daraus wurden beim längeren Stehen keine Krystalle ausgeschieden. Nach Vesterberg[2]) ist das ein Beweis dafür, daß Säuren der Abietinsäuregruppe in überwiegender Menge vorhanden sind. Ähnlich verhält sich Pinabietinsäure.

1 g der Abietinsäure aus dem Kiefernharze wurde mit 6 g Kali im Silbertiegel geschmolzen. Die aus dem dunklen Einwirkungsprodukt mit Schwefelsäure abgeschiedene und aus 80prozentigem Alkohol umkrystallisierte Säure schmolz, nach Sintern bei 150°, bei

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 4125 (1905).
[2]) a. a. O.

Digitized by Google

172—174°, und die Schmelze wurde völlig klar bei 180°. Die Säure konnte etwas verunreinigte Pinabietinsäure gewesen sein. Das dies nicht der Fall war, zeigte die Schmelzprobe des Gemisches mit Pinabietinsäure, das, nach Sintern bei 132°, bei 144,5—146° schmolz; deutliche Krystalle waren in der Schmelze ersichtlich, die erst bei 163,5° völlig schmolzen.

Die Mutterlaugen von den beiden Krystallisationen der ursprünglichen Substanz aus 93prozentigem Methylalkohol wurden vereinigt und teilweise verdampft. Dabei schied sich ein weißes Pulver ab (8 g), das, nach Sintern von 126° an, bei 134—136,5° schmolz.

Das Resultat der Untersuchung des Kiefernharzes läßt sich dahin zusammenfassen, daß Pinabietinsäure weder darin von vornherein vorhanden ist, noch durch die Kalischmelze der daraus abgeschiedenen, bei etwa 166,5—169,5° schmelzenden Säure, die offenbar zum Abietinsäuretypus gehört, entsteht. Kochen mit alkoholischem Kali und Schmelzen mit Kali erhöht aber den Schmelzpunkt der Säure aus der Föhre ganz erheblich.

Über die Pinabietinsäure, eine einheitliche Harzsäure.

[Dritte Abhandlung.]

Die Konstitution der Pinabietinsäure[1]);

von *Artturi I. Virtanen.*

I. Allgemeiner Teil.

1. Ältere Untersuchungen über die Harzsäuren.

Die reichlich, besonders im Harze der Nadelbäume, vorkommenden Harzsäuren haben schon lange die Aufmerksamkeit der Chemiker erregt. Es gelang Otto Un-

[1]) Die diesbezüglichen Versuche wurden in den Jahren 1917 bis 1918 ausgeführt.

Digitized by Google

verdorben[1]) im Jahre 1824, aus diesen Harzen mehrere Bestandteile mittelst verschiedener Lösungsmittel zu isolieren und zu beweisen, daß einige derselben Säuren sind. Die am besten charakterisierten Säuren nannte er *Sylvin-* und *Pininsäure*, von denen jene in rhombischen Prismen krystallisierte, diese dagegen amorph war. Unverdorben stellt für seine Säuren keine Formeln auf. Er behauptet nur, daß die über 100° schmelzende Sylvinsäure identisch sei mit der früher aus dem Harze der Kiefer isolierten krystallinischen Säure von Riess.

Beinahe gleichzeitig stellte Baup[2]) aus dem Harze von *Pinus abies* eine krystallinische Säure dar, die er *Abietinsäure* (*acide abietique*) nannte; die aus französischem Kolophonium isolierte Säure wurde *acide pinique* genannt. Cailliot[3]) schied aus dem Straßburger Terpentin eine krystallinische Säure aus, die er Abietinsäure nannte, die aber mit der obigen Baupschen Abietinsäure nicht identisch war.

Als erster war Tromsdorff[4]) bestrebt, die Zusammensetzung der Harzsäuren festzustellen. Er schrieb der Sylvinsäure, auf Analysen des Kupfersalzes gestützt, die Formel $C_{40}H_{60}O_4$ zu, die auch von Liebig[5]) bestätigt wurde. Laurent[6]) fand im französischen Terpentin und Bordeaux-Kolophonium eine krystallisierbare Säure auf, die andere Eigenschaften, aber die gleiche Zusammensetzung zeigte wie die Sylvinsäure, und legte derselben den Namen *Pimarsäure* bei. Die Säure schmolz bei 125° und ging seiner Ansicht nach bei Vakuumdestillation in Sylvinsäure über. Siewert[7]) hielt beide Säuren nicht für identisch, sondern für isomer, und legte der Sylvinsäure die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ bei. Die Umwandlung der

[1]) Pogg. Ann. **11**, 27, 230 u. 393 (1828).
[2]) Ann. chim. phys. **31**, 108 (1826).
[3]) Journ. Pharm. **16**, 436 (1830).
[4]) Diese Annalen **13**, 169 (1835).
[5]) Diese Annalen **13**, 174 (1835).
[6]) Diese Annalen **34**, 272 (1840).
[7]) Jahresber. **1859**, 509; Zeitschr. f. die ges. Naturwiss. von Giebel und Heintz **14**, 311.

Digitized by Google

Pimarsäure in Sylvinsäure konnte Siewert nicht bestätigen. Die beiden Säuren drehten nach links, obwohl nicht gleich. Pimarsäure schmolz bei 155°, Sylvinsäure bei 162°. Maly[1]) behauptete, daß das Kolophonium nur eine Säure, die Abietinsäure, enthält. Die mit Alkohol aus dem Harze isolierte und aus Alkohol krystallisierte Säure schmolz bei 165°, doch schon früher sinternd. Der Abietinsäure legte er die Formel $C_{44}H_{64}O_5$ bei und erklärte sie für zweibasisch. Das Kolophonium betrachtete Maly als ein Anhydrid der Abietinsäure von der Formel $C_{44}H_{62}O_4$. Die Abietinsäure ging bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure in alkoholischer Lösung in Sylvinsäure über, eine Behauptung, welche Maly selbst später zurücknahm. Aus der Säure stellte Maly verschiedene Salze und einen Methylester (zähe Masse?) dar, wodurch er den Carbonsäurecharakter der Abietinsäure bestätigt fand. Flückiger[2]) sprach die Ansicht aus, daß die von ihm durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine alkoholische Kolophoniumlösung erhaltene krystallinische Säure mit der Abietinsäure von Maly identisch war. Duvernoy[3]) und Strecker[4]) erklärten, die Formel von Maly verwerfend, die von Siewert aufgestellte Formel $C_{20}H_{30}O_2$ für richtig. Der erstgenannte von diesen Forschern nahm, wie früher Laurent, an, daß die Pimarsäure bei Vakuumdestillation in Sylvinsäure übergeht. Dieselbe Umwandlung sollte auch durch Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Säure eintreten. Emmerling[5]), dessen Säure bei 139° schmolz, behielt noch die Formel $C_{44}H_{64}O_5$ von Maly bei. Liebermann[6]) nannte die von ihm aus

[1]) Diese Annalen **129**, 94 (1864); **132**, 249 (1864); **149**, 244 (1868); **161**, 115 (1872).

[2]) Journ. prakt. Chem. **101**, 235 (1867).

[3]) Diese Annalen **148**, 143 (1848).

[4]) Diese Annalen **150**, 131 (1869).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 1441 (1879).

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 1885 (1884).

Digitized by Google

Kolophonium isolierte Säure Sylvinsäure und behauptete, daß die Abietinsäure von früheren Forschern unreine Sylvinsäure gewesen wäre. Auch nach ihm wären die Pimar- und Sylvinsäure isomer, nicht aber identisch. Nach Liebermann zeigte die Säure keinen konstanten Schmelzpunkt; nach Haller[1]), der die Untersuchungen von Liebermann fortsetzte, schmolz die Säure bei 161—162° und $[\alpha]_D$ in abs. Alkohol war −53. Bei einem Versuch, die Pimarsäure durch Auflösen in Natronlauge und Ausfällen mit Säuren zu reinigen, erhielt er eine inaktive Säure vom Schmelzpunkt 149°, die jedoch nicht einheitlich war. Valente[2]) isolierte aus dem Bordeaux-Kolophonium eine Säure, welche den Schmelzpunkt 146—148° und die Konstante $[\alpha]_D$ in abs. Alkohol +37,87 zeigte; er legte der Säure die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ bei. Nach Dietrich[3]) und Ducommun[3]) wäre dagegen die Zusammensetzung der Pimar- und Abietinsäure $C_{40}H_{54}O_4$. Die Pimar- und Abietinsäure unterschieden sich durch ihre Ammoniumsalze, indem die Abietinsäure ein gelatinöses, nicht krystallisierbares Salz lieferte, während das Ammoniumsalz der Pimärsäure in sehr schönen Nadeln krystallisierte. Bischoff und Nastvogel[4]) erhielten bei Destillation des Kolophoniums im Vakuum eine unter 30 mm Druck bei 248—250° siedende, krystallinisch erstarrende Fraktion, welche nach ihnen Sylvinsäureanhydrid von Formel $C_{40}H_{58}O_3$ war. Aus der Lösung des Anhydrids in Kalilauge fiel auf Zusatz von Essigsäure eine mit der Sylvinsäure isomere Säure $C_{20}H_{30}O_2$ vom Schmelzpunkt 60,5—62,5° aus, die von den genannten Autoren *Isosylvinsäure* genannt wurde. Die Säure wurde in Essigsäureanhydrid auf Zusatz von konz. Schwefelsäure rotviolett gefärbt. Eine gleiche

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2165 (1885).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, Ref. 198 (1885); Atti della Reale Accademia dei Lincei 1, 13 (1884).

[3]) Zentralbl. 1885, 886.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1919 (1890).

Digitized by Google

Farbenreaktion zeigte auch nach Liebermann die Sylvinsäure.

Zu einer exakteren Kategorie als die oben erwähnten gehört die Untersuchung von Vesterberg[1]) über die Pimarsäuren. Cailliot[2]) hatte schon früher aus dem Galipot-Kolophonium mit Alkohol eine Säure isoliert, die bei 125° schmolz. In Alkohollösung lag die Konstante $[\alpha]_D$ zwischen $-92{,}7$ und $-78{,}8$, sich je nach der Konzentration der Lösung verändernd. Beim Kochen „der Säure" in Alkohollösung wurde sie in drei verschiedene Säuren: *Dextropimarsäure, Pyromarsäure* und eine dritte, welcher Cailliot keinen Namen gab, zerlegt. Dextropimarsäure schmolz über 200° und $[\alpha]_D$ war $+56$. Die beiden anderen Säuren waren linksdrehend. Als nun Vesterberg die Forschungen von Cailliot fortsetzte, gelang es auch ihm drei verschiedene Säuren zu erhalten. Die rechtsdrehende Säure wurde auch von Vesterberg Dextropimarsäure, die eine von den linksdrehenden analog Lävopimarsäure genannt. Die Dextropimarsäure wurde über das Natriumsalz gereinigt. Die physikalischen Eigenschaften der reinen Säure waren nach Vesterberg: Schmelzp. 210—211°, $[\alpha]_D = +72{,}5$ (in 98 Proz. Äthylalkohol). Tschugaeff und Teearu[3]) teilen später folgende Konstanten mit: Schmelzp. 211 bis 212°, $[\alpha]_D = +75{,}5$. Der Schmelzpunkt und $[\alpha]_D$ der Dextropimarsäure sind also konstant, so daß man die Säure für die erste, sicher einheitliche Harzsäure halten kann. Durch Titrierungen und Analysen wies Vesterberg für die Dextropimarsäure die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ nach. Die Säure krystallisiert in rhombischen Platten und ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol und Eisessig schwer löslich, in Äther leicht löslich. Die Salze sind krystallinisch, in Äther schwer löslich, die Ester,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 3331 (1885); **19**, 2167 (1886); **20**, 3248 (1887); **36**, 4200 (1903); **38**, 4125 (1905).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 485 (1874).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1771 (1913).

Digitized by Google

das Chlorid und das Amid der Säure sind krystallinisch. Bei Vakuumdestillation bleibt die Säure unverändert. Auf Zusatz von konz. Schwefelsäure zur Lösung der Säure in Essigsäureanhydrid färbt sich die Lösung rotgelb.

Die Lävopimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$ konnte Vesterberg nicht ganz rein erhalten. Den Schmelzpunkt fand er bei 140—150° und $[\alpha]_D$ bei -272 (in Alkohol) liegend. Köhler[1]) dagegen behauptet, reine Lävopimarsäure aus dem Harze von Picea excelsa erhalten zu haben. Als Schmelzpunkt fand er 134—152° und für $[\alpha]_D$ $-280{,}5$. In Essigsäureanhydrid entstand auf Zusatz von konz. Schwefelsäure eine rosenrote Färbung, die sich bald in grüngelb verwandelte. Die Salze waren krystallinisch. Durch mehrmalige Destillation der Säure im Vakuum wurde $[\alpha]_D$ bis auf $-19{,}75$ erniedrigt. Das Ammoniumsalz der destillierten Säure war, im Gegensatz zu der ursprünglichen Säure, gelatinös, so daß die Lävopimarsäure bei Vakuumdestillation eine Umlagerung erlitten hätte.

Nachdem Vesterberg für die Pimarsäure die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ endgültig festgestellt hatte, erschien von Mach[2]) eine umfassende Untersuchung über die Abietinsäure, in welcher er aus zahlreichen Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen verschiedener Säureproben für die Abietinsäure die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ herleitete. Die Säure von Mach schmolz bei 153—154°, $[\alpha_D]$ war $-69{,}96$ (in Alkohollösung). Beim Lösen der Säure in heißem Ammoniak wurde ein gelatinöses Ammoniumsalz gebildet. Die Salze der Säure waren nach Mach meistenteils sauer. — Ellingson[3]) hat neulich behauptet, daß die aus dem amerikanischen Kolophonium isolierten Abietinsäuren mit schweren Metallen saure Salze von der Formel $M(C_{19}H_{29}.COO)_n.xC_{19}H_{29}.CO_2H$

[1]) Arkiv för Kemie, Min. och Geol. 4, Nr. 5 (1911).
[2]) Monatsh. 14, 187 (1893); 15, 627 (1894).
[3]) Journ. Americ. Chem. Soc. 36, 825 (1914).

Digitized by Google

bilden. — Nach Tschirch und Studer[1]) stellt die als einheitlich angesehene Abietinsäure keine reine Säure, sondern ein Gemisch von drei isomeren Säuren dar, die als α-, β- und γ-Abietinsäure bezeichnet werden. Die genannten Autoren traten für die von Mach aufgestellte Formel der Abietinsäure $C_{19}H_{28}O_2$ ein. Fahrion[2]) hatte dagegen schon früher behauptet, daß die Sylvinsäure, die den Hauptbestandteil des amerikanischen Kolophoniums bildet, die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ hätte. Die Sylvinsäure käme amorph in dem Kolophonium vor und würde erst beim Behandeln mit wäßrigem Alkohol krystallisiert. Die krystallinische Säure schmilzt bei ca. 150° und sei nach Fahrion ein Gemisch von mehreren Strukturisomeren. Levy[3]) bewies schließlich endgültig, daß die Formel der Abietinsäure $C_{20}H_{30}O_2$ ist, und daß also die Formel von Mach nicht richtig war. Seine Säure isolierte Levy aus dem amerikanischen Kolophonium durch Destillation im Vakuum. Die Abietinsäure ging unter 13 mm Druck bei 255—258° über und schmolz, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 182°. Die Salze, das Natriumsalz ausgenommen, waren in Äther löslich. Die Ester waren dicke Flüssigkeiten.

Fahrion[4]) untersuchte das als Nebenprodukt bei der Sulfatzellulosefabrikation entstandene Kiefernöl und erklärte, daß es sowohl flüssige als auch feste Harzsäuren enthält. Jene wurden beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure esterifiziert, diese dagegen nicht. Easterfield und Bagley[5]) sowie auch Levy[6]) haben behauptet, daß das schwere Esterifizieren für die Harzsäuren charakteristisch ist. Es ist wahrscheinlich, daß die flüssige Säure von Fahrion keine Harzsäure ist.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 241, 495 (1903); Zentralbl. 1903, II, 1178.
[2]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 1197 u. 1221.
[3]) Zeitschr. angew. Chem. 18, 1739 (1905).
[4]) Zeitschr. angew. Chem. 22, 582 (1909).
[5]) Journ. chem. Soc. 85, 1241 (1904).
[6]) Zeitschr. anorg. Chem. 81, 147 (1913).

Digitized by Google

Zu den letzten Harzsäureuntersuchungen gehört die Untersuchung von Johansson[1]), der seine Säure durch Destillation von amerikanischem Kolophonium mit überhitztem Wasserdampf, wie schon früher Easterfield und Bagley, dargestellt hat. Bei einer Temperatur von 170—190° im Dampfe und 220—240° in der Schmelze ging die krystallinisch erstarrende Hauptfraktion über. Durch mehrmalige Umkrystallisation des Destillats aus Äthyl- und Methylalkohol erhielt er eine in Prismen krystallisierende Säure vom Schmelzp. 168—173°; $[\alpha]_D$ war −28,6 (in Alkohol). Mit Ammoniak bildete die Säure eine Gallerte.

Die oben erwähnten Untersuchungen haben in der verwickelten Gruppe der Harzsäuren verhältnismäßig wenig Licht verbreitet. Dextropimarsäure ist beinahe die einzige sicher einheitliche Säure, wogegen hinsichtlich der sogen. Abietinsäuren eine große Verwirrung herrscht. Wahrscheinlich gehört zu den letztgenannten eine Menge isomerer Säuren, deren schwere Reinigung eine erhebliche Unsicherheit bezüglich der physikalischen Konstanten veranlaßt. Zum selben Resultat sind auch Klason und Köhler[2]), deren Untersuchungen in mancher Hinsicht auffallend sind, gelangt. Aus dem Winterharze der Kiefer isolierten sie ein Säuregemisch $C_{20}H_{30}O_2$ vom Schmelzpunkt ca. 140°, welches wenigstens zwei Säuren enthielt. Durch Erhitzen — mittelst Vakuumdestillation — verwandelten sich diese als *Sapinsäuren* bezeichneten Säuren in *Kolophon-* oder *Abietinsäuren.* Köhler[3]) gibt an, daß in dem Harze von *Picea excelsa* bisweilen beinahe reine Lävopimarsäure vorkommen soll, die jedoch keinen konstanten Schmelzpunkt hat, weil sie sich schon bei der Schmelztemperatur teils in linksdrehende Kolophonsäuren, welche identisch mit den aus Sapinsäuren

[1]) Arkiv f. Kemie, Min. och Geol. Nr. 19 (1917).
[2]) Journ. prakt. Chem. 73, 337 (1906).
[3]) Arkiv f. Kemie, Min. och Geol. 4, Nr. 5 (1911).

Digitized by Google

entstandenen α-Kolophonsäuren sind, teils in inaktive Kolophonsäuren umwandelt. Die aktiven, monoklin krystallisierenden Kolophonsäuren sollen vollständig isomorph sein, weshalb es Köhler nicht gelang, sie zu trennen. Allen Kolophonsäuren gemeinsam ist, im Gegensatz zu den in der Natur vorkommenden Harzsäuren, die Eigenschaft, beim Behandeln mit Ammoniak zu gelatinieren.

Dagegen hat Vesterberg[1]) bewiesen, daß die Dextropimarsäure, die als eine natürliche Harzsäure nach Köhler beim Erhitzen sich umwandeln sollte, bei der Vakuumdestillation unverändert bleibt.

2. Pinabietinsäure.

Aus dem als Nebenprodukt bei der Sulfatcellulosefabrikation entstandenen Kiefernöl oder Tallöl, welches durch Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen von den leichter übergehenden Bestandteilen befreit war, hat Aschan[2]) eine Harzsäure isoliert, die er *Pinabietinsäure* nannte (vgl. die vorangehenden beiden Abhandlungen), dadurch ihre Zugehörigkeit zu den Harzsäuren vom Abietinsäuretypus andeutend. Die Analysen, Molekular- und Titrationsbestimmungen stellten die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ außer Zweifel.

Der Schmelzpunkt der Säure ist nach Aschan und Ekholm[3]) 176—178°, jedoch verschwinden die letzten Krystallfragmente erst bei 182°. Nachdem es mir gelungen war, durch Destillation der krystallinischen Säure im Vakuum und mehrfache Umkrystallisation aus Äthyl- und Methylalkohol den Schmelzpunkt auf 182° zu erhöhen, ist dies als der Schmelzpunkt der Pinabietinsäure zu betrachten. Hinsichtlich ihres Schmelzpunktes ist die Säure sehr empfindlich. Auch die bei 176—178°

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2172 (1886); **40**, 122 (1907).
[2]) Finska Kemistsamfundets Meddelanden **26**, 70 (1917).
[3]) Finska Kemistsamfundets Meddelanden **26**, 95 (1917).

Digitized by Google

schmelzende Säure kann schon für rein gehalten werden, weil das Drehungsvermögen der beiden Präparate gleich ist, wie die untenstehenden in abs. Alkohol ausgeführten Bestimmungen zeigen:

Bei 176—178° schmelzende Säure	Bei 182° schmelzende Säure
$[\alpha]_D^{21} = -30{,}76$ [1])	$[\alpha]_D^{21} = -30{,}65$

Die Salze der Säure, mit Ausnahme der mit Alkalien, sind meistenteils krystallinisch. Nur das Silbersalz war amorph und das Ammoniumsalz gelatinös. In Äther ist das Silbersalz leicht, das Natriumsalz schwerer löslich. Die Ca-, Ba-, Sr- und Pb-Salze sind in diesem Lösungsmittel beinahe unlöslich, sich dadurch von der Abietinsäure von Levy[2]) unterscheidend.

Die reine Pinabietinsäure und ihre Salze sind an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verhältnismäßig beständig. Erst nach Monaten bzw. Jahren sinkt der Schmelzpunkt durch Harzbildung allmählich. Nach Fahrion[3]) bilden seine Abietinsäure und besonders ihre Salze leicht durch Autoxydation Superoxyde. Die Kolophonsäuren von Köhler, zu welchen die Pinabietinsäure nach dem oben erwähnten System gehören sollte, werden leicht an der Luft oxydiert und sind folglich, falls sie überhaupt einheitlich sind, andersartig als die Pinabietinsäure.

Die Säure geht bei Vakuumdestillation unter geringer Zersetzung über. Der Siedepunkt liegt unter 16 mm Druck bei 255—257°. Das Destillat erstarrt sogleich krystallinisch. Bei gewöhnlichem Druck destilliert, wird die Säure reichlich zersetzt. — Die Ester der Säure sind dicke, sehr schwer verseifbare Flüssigkeiten.

Zum Vergleich seien die Eigenschaften und Verbindungen der Abietinsäure von Levy mit denen der Pinabietinsäure nebeneinander gestellt:

[1]) Mittelwert von zwei Bestimmungen von Aschan und Ekholm.

[2]) Zeitschr. angew. Chem. 18, 1740 (1905).

[3]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 1221 (1901).

Digitized by Google

Levy.	Virtanen.
Schmelzp. 182°	Schmelzp. 182°
Siedep. unter 13 mm Druck 255—258°	Siedep. unter 16 mm Druck 255—257°
Alle Salze, das Na-Salz ausgenommen, ätherlöslich.	Nur Ag-Salz leicht löslich, Na-Salz schwer löslich, Ca-, Ba-, Sr- und Pb-Salze in Äther nahezu unlöslich.
$C_{20}H_{32}Br_2O_2$, Schmelzp. 170—175°	$C_{20}H_{32}Br_2O_2$, Schmelzp. 188—192°
Äthylester, Siedep. unter 13 mm Druck 236—238°.	Äthylester, Siedep. unter 20 mm Druck 241—242°
Methylester, Siedep. unter 10 mm Druck 220—221°.	Methylester, Siedep. unter 16 mm Druck 225—226°

Wie aus der Tabelle hervorgeht, sind die Eigenschaften der beiden Säuren einander sehr ähnlich. Die Löslichkeit der Salze in Äther scheint jedoch verschieden zu sein, auch unterscheiden sich die Schmelzpunkte der Dihydrodibromverbindungen um beinahe 20° voneinander. Dieses ist jedoch vielleicht auf die verschiedene Reinheit der Säuren zurückzuführen. Auf Grund der Oxydationsresultate, die später erwähnt werden, muß man jedoch die beiden Säuren als nicht identisch erklären.

Die Eigenschaften und Verbindungen der Abietinsäure von Johansson und der Pinabietinsäure sind in folgender Tabelle nebeneinander angeordnet:

Johansson.	Virtanen.
Schmelzp. 168—173°	Schmelzp. 182°
$[\alpha]_D = -28{,}6$ (in abs. Alkohol)	$[\alpha]_D = -30{,}65$ (in abs. Alkohol)
Dihydrosäure, Schmelzp. 173—178°	*Dihydrosäure,* Schmelzp. 170—175°.
Dinitrosäure, Schmelzp. 178—184°, $[\alpha]_D^{20} = +44{,}25$, färbt sich in direktem Sonnenlicht im Verlauf einiger Sekunden rötlich, endlich schmutziggrün.	*Dinitrosäure,* Schmelzp. 190—193°, $[\alpha]_D^{22} = +43{,}89$, Lichtwirkung dieselbe wie auf Verbindung von Johansson.
Äthylester der Dinitrosäure, Schmelzp. 156—158°.	*Äthylester der Dinitrosäure,* Schmelzp. 160—162°.

Obwohl die Schmelzpunkte der Säuren verschieden sind, ist es auf Grund der anderen Eigenschaften

Digitized by Google

wahrscheinlich, daß die Abietinsäure von Johansson mit der Pinabietinsäure identisch und daß der niedrige Schmelzpunkt jener auf kleine Verunreinigungen zurückzuführen ist.

Der ungesättigte Charakter der Pinabietinsäure.

Gegen Kaliumpermanganat ist die Pinabietinsäure ungesättigt, indem sie in alkoholischer Sodalösung sofort oxydiert wird. In wäßriger Sodalösung wird das Permanganat langsamer, wahrscheinlich wegen der Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes in carbonathaltigem Wasser, entfärbt. Von Bromwasserstoff nimmt die Säure in Eisessiglösung 2 Mol. auf, unter Bildung einer Dihydrodibromverbindung, welche bei 188—192° schmilzt. Es scheint also, daß die Säure zwei Doppelbindungen enthält.

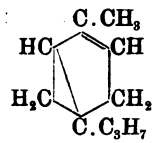
Zu einem ganz anderen Resultat führte die katalytische Hydrierung mit Wasserstoff nach Fokin-Willstätter. Bei dieser Reaktion, bei der auch die widerstandsfähigsten Doppelbindungen regelmäßig Wasserstoff, gegebenenfalls erst im Verlauf längerer Zeit, aufnehmen[1]), und wobei keine Umlagerungen stattfinden, addierte die Pinabietinsäure trotz wiederholter Hydrierungen nur 2 Atome Wasserstoff. Die entstandene Dihydrosäure ist gegen Permanganat gesättigt und enthält also keine Doppelbindungen mehr.

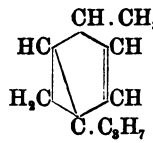
Das verschiedene Verhalten der Säure zu Bromwasserstoff und Wasserstoff gab zu der Annahme Veranlassung, daß die Pinabietinsäure nur *eine Doppelbindung* und daneben *einen Dreiring* enthält. Bei der Hydrierung nach Fokin-Willstätter bleibt der Dreiring immer unverändert, nur die Doppelbindungen nehmen Wasserstoff auf. So entsteht aus den miteinander isomeren Kohlenwasserstoffen *α-* und *β-Tujen* und *Sabinen* derselbe

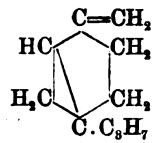
[1]) Willstätter, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1478 (1912).

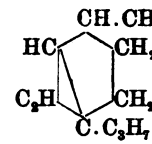
Digitized by Google

Kohlenwasserstoff, *Tujan*, wobei der Dreiring erhalten bleibt:

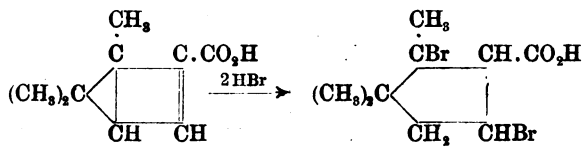

α-Tujen


β-Tujen

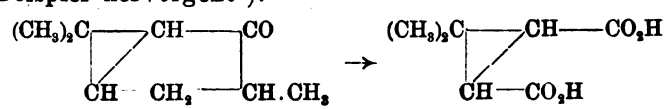

Sabinen


Tujan

Die Halogenwasserstoffe öffnen dagegen leicht den Dreiring, der sich also in dieser Beziehung wie eine Äthylenverbindung verhält. Die bicyclische, den kombinierten Drei- und Vierring sowie eine Doppelbindung enthaltende *α-Camphylsäure* nimmt z. B. in Bromwasserstoff–Eisessiglösung 2 Mol. Bromwasserstoff, unter Aufspaltung des Dreiringes, auf[1]):



Gegen Kaliumpermanganat ist der Dreiring bekanntlich beständig, so daß sich die Trimethylenverbindungen bei der Baeyerschen Permanganatreaktion wie gesättigte Verbindungen verhalten[2]), wie aus folgendem klassischen Beispiel hervorgeht[3]):


Caron. Caronsäure.

Als man Pinabietinsäure mit siedender Permanganatlösung oxydierte, konnte keine feste, einheitliche, einen Dreiring enthaltende Säure isoliert werden. Dieses kann jedoch nicht als Beweis gegen das Vorhandensein des

[1]) Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen. Braunschweig 1905, S. 901.

[2]) Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen, S. 426 bis 447.

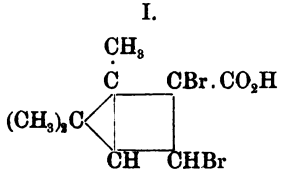
[3]) v. Baeyer u. Ipatiew, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2796 (1896).

Digitized by Google

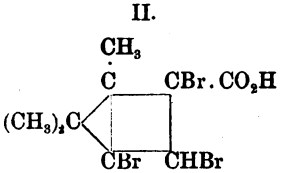
Dreiringes gelten. Schon wegen der Größe des Moleküls ist nämlich das Entstehen vieler verschiedenen Oxydationsprodukte zu erwarten, unter denen eine eventuell entstandene Cyclopropanpolycarbonsäure schwer zu isolieren sein könnte.

Für den Dreiring sprechen nicht nur die oben erwähnten, sondern auch alle anderen Beobachtungen, die zur Aufklärung des ungesättigten Charakters der Säure ausgeführt wurden. Die Säure nimmt in Schwefelkohlenstofflösung, mit einer Eis–Kochsalzmischung abgekühlt, 2 Atome Brom auf. Das entstandene Dibromid schmilzt bei 107—110°. Wenn man mehr Brom hinzufügte, ließ sich eine Bromwasserstoffentwicklung erkennen, und die Farbe des Broms blieb längere Zeit bestehen. Beim Erwärmen wurde mehr Brom unter Bromwasserstoffentwicklung verbraucht, es gelang aber dabei nicht, eine feste, einheitliche Bromverbindung zu isolieren. In derselben Weise verhält sich zu Brom die oben erwähnte α-Camphylsäure, die bei 0° auch nur 2 Atome Brom unter Dibromidbildung aufnimmt (I). Bei der Anwendung einer größeren Brommenge im Sonnenlichte entsteht dann unter Bromwasserstoffentwicklung Tribromdihydro-α-camphylsäure (II)[1]):

I.



II.



Der Dreiring zeigt sich in diesem Falle als sehr beständig gegen Brom, weil hier merkwürdigerweise auch die Substitution ohne Zerstörung des Ringes stattfinden kann. Auch auf die Cyclopropancarbonsäure wirkt Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Beim Erwärmen verschwindet die Farbe des Broms unter Bromwasserstoffentwicklung.

[1]) Perkin jun., Journ. chem. Soc. 83, 843 (1903).

Digitized by Google

Von Jodwasserstoff (Siedep. 127°) nahm die Pinabietinsäure nur 1-Mol. auf. Die entstandene Monohydrojodverbindung, vom Schmelzp. 190—193°, ist gegen Permanganat gesättigt, so daß Jodwasserstoff an die Doppelbindung angelagert und der Dreiring merkwürdigerweise nicht aufgespalten wurde.

Die für die Molrefraktion der Pinabietinsäureester gefundenen Werte sind ebenfalls gut mit der Annahme vereinbar, daß die Säure eine Doppelbindung und einen Dreiring enthält. Im Vergleich mit den für zwei Doppelbindungen berechneten Werten sind die gefundenen zu klein.

Nach mehreren unter den älteren Autoren enthält die Abietinsäure zwei Doppelbindungen. Fahrion[1]) und nach ihm Tschirch und Koritschoner[2]) gelangten zu diesem Resultat aus der Jodzahl der Säure, die nach Fahrion 171,7 ausmachte. Die Jodzahl für zwei Doppelbindungen berechnet sich zu 168. Nach Fahrion bildet die Säure auch Superoxyde, $C_{20}H_{30}O_4$ und $C_{20}H_{30}O_6$, wonach Sauerstoffmoleküle an die Doppelbindungen angelagert würden.[3]) Levy[4]) konnte später beweisen, daß die Abietinsäure 2 Moleküle Bromwasserstoff aufnahm, und bei der Oxydation der Abietinsäure mit Kaliumpermanganat gelang es ihm, aus den Oxydationsprodukten *Tetrahydroxyabietinsäure* abzuscheiden.[5]) Auch Johansson[6]) hat auf Grund seiner Jod- und Bromzahlen angenommen, daß seine Abietinsäure „wenigstens zwei doppelte Bindungen, die nicht gleichwertig sind", besitzt. Der genannte Forscher konnte keine konstanten Jod- und Bromzahlen erhalten, weil sich diese mit der Reak-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 1208 (1901).

[2]) Arch. der Pharm. 240, 580 (1902).

[3]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 1223 (1901).

[4]) Zeitschr. anorg. Chem. 81, 148 (1913); Henze, Ber. d. d. chem. Ges. 49, 1629 (1916).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4307 (1909).

[6]) Arkiv för Kemie, Min. och Geol. Nr. 19, 19 (1917).

Digitized by Google

tionszeit veränderten. Die Bestimmungen nach der von Weiser und Donath modifizierten Winklerschen Methode[1]), wobei die Addition von Brom aus einer KBr + $KBrO_3$-Lösung durch Salzsäure vermittelt wird, gaben folgende Werte:

Reaktionszeit	Jodzahl
$^1/_2$ Std.	150
2 „	191
14 „	225
140 „	357

Im Verlauf der ersten Stunde nahm die Säure also 2 Mol. Brom auf, nach 140 Stunden waren schon mehr als 4 Moleküle aufgenommen. Bei Anwendung der Methode von Hübl erhielt Johansson folgende Werte:

Reaktionszeit	Jodzahl
1 Std.	102
16 „	141
49 „	163
96 „	171

Die im Verlauf einer längeren Reaktionszeit erhaltenen Werte stimmen also ziemlich gut mit dem für zwei Doppelbindungen berechneten Werte. — Für die *Dihydroabietinsäure* erhielt Johansson ganz ähnliche Werte wie für die ursprüngliche Säure, wie aus den folgenden Bestimmungen hervorgeht.

Reaktionszeit	Jodzahl	Methode
5 Stunden	134	Hübl-Waller
24 „	166	Hübl-Waller
1 Stunde	181	Winkler

Diese Werte zeigen deutlich, daß die Jod- und Bromzahlen für die Bestimmung der Doppelbindungen der Harzsäuren wertlos sind, was schon daraus hervorgeht, daß sowohl die hydrierte als auch die ursprüngliche Abietinsäure gleiche Jod- und Bromzahlen geben, obwohl sie natürlich nicht gleichviel Doppelbindungen besitzen können. Wahrscheinlich wirkt das Halogen bei

[1]) Zentralbl. 1914, II, 849.

Digitized by Google

gewöhnlicher Temperatur auch substituierend ein, und die hohen Werte der Jod- und Bromzahlen sind darauf zurückzuführen. Vielleicht wird auch der im Molekül vorkommende Dreiring bei der Reaktion aufgespalten.

Zum Vergleich wurde die Jodzahl der Pinabietinsäure nach der Methode von Hübl bestimmt.

Reaktionszeit	Jodzahl
1 Stunde	98
3 Stunden	110
20 „	151
30 „	159

Die Jodzahlbestimmungen der Pinabietinsäure gaben also beinahe gleiche Werte wie die der Abietinsäure von Johansson. Eine Stütze für die Annahme, daß die Säure zwei Doppelbindungen enthält, geben sie meiner Ansicht nach nicht. Auf die Unsicherheit der Jodzahlen bei Konstitutionsbestimmungen ist schon früher hingewiesen worden.[1])

Die Beobachtungen stehen also nicht im Widerspruch mit meiner obigen Behauptung über die ungesättigte Natur der Pinabietinsäure, so daß man beinahe für sicher halten kann, daß die Säure eine Doppelbindung und einen Dreiring enthält.

3. Kohlenwasserstoff, $C_{19}H_{28}$, Pinabietin.

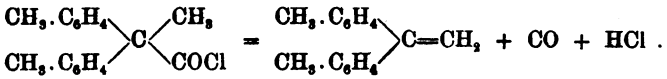
Das Chlorid der Pinabietinsäure wird bei der Destillation im Vakuum zersetzt. Aus der übergegangenen, gelben, dicken Flüssigkeit kann man durch fraktionierte Destillation im Vakuum einen farblosen, dickflüssigen Kohlenwasserstoff erhalten, der die Formel $C_{19}H_{28}$ hat. Die Reaktion muß also unter Abspaltung von HCl und CO verlaufen:

$$C_{19}H_{29}COCl = C_{19}H_{28} + CO + HCl.$$

[1]) Vgl. Liebermann und Sachse, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 4117 (1891); Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organ. Verbindungen. Berlin 1909, S. 962.

Digitized by Google

Analoge Reaktionen kannte man schon früher. So z. B. spaltet das Methyl-di-p-tolylacetylchlorid, $(CH_3.C_6H_4)_2C(CH_3).COCl$[1]) beim Erhitzen HCl und CO ab. Es entsteht as-Di-p-tolyläthylen.

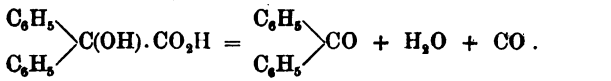


$$CH_3.C_6H_4 \diagdown C \diagup CH_3 \quad = \quad CH_3.C_6H_4 \diagdown C{=}CH_2 + CO + HCl .$$
$$CH_3.C_6H_4 \diagup \quad \diagdown COCl \qquad\qquad CH_3.C_6H_4 \diagup$$

Derselbe Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{28}$ entsteht auch direkt durch Erhitzen der Pinabietinsäure selbst.

$$C_{19}H_{29}.COOH = C_{19}H_{28} + CO + H_2O .$$

Eine ganz analoge Reaktion hat man meines Wissens bei anderen Säuren als Harzsäuren nicht beobachtet. Das Carboxyl wird meistens als CO_2 abgespalten. Nur einige α-Oxysäuren zersetzen sich beim Erhitzen unter Abspaltung von CO und H_2O. Aus Benzilsäure entsteht dabei z. B. Benzophenon.[2])



$$C_6H_5 \diagdown C(OH).CO_2H = C_6H_5 \diagdown CO + H_2O + CO .$$
$$C_6H_5 \diagup \qquad\qquad C_6H_5 \diagup$$

Der Kohlenwasserstoff, $C_{19}H_{28}$, den ich, analog mit dem Namen „*Abietin*“ nach Levy, „*Pinabietin*“ genannt habe, zeigte sich in Sodalösung gegen Permanganat vollständig gesättigt. Ebenso wenig nahm er, in Chloroformlösung mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt, Brom auf. Bei gewöhnlicher Temperatur, und noch leichter beim Erwärmen, wirkte das Brom substituierend wie auf eine aromatische Verbindung ein. Auch in allen anderen Reaktionen verhält sich der Kohlenwasserstoff wie eine aromatische Verbindung. Durch konz. Schwefelsäure wird das Pinabietin unter Bildung einer *Monosulfonsäure*, $C_{19}H_{27}.SO_3H$, sulfoniert. Rauchende Salpetersäure nitriert den Kohlenwasserstoff leicht, obgleich es nicht gelang, eine einheitliche Nitroverbindung aus dem entstandenen festen Produkte zu isolieren.

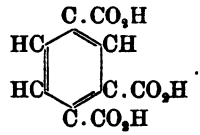
---

[1]) Bistrzycki und Landtwing, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 689 (1908).

[2]) Bistrzycki und Siemiradski, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 53 (1906).

Digitized by Google

Das Vorkommen eines aromatischen Ringes im Moleküle des Kohlenwasserstoffs, worauf schon die oben erwähnten Beobachtungen hinweisen, ist außerdem mit Sicherheit in anderer Weise bewiesen worden. Bei Oxydation des Pinabietins mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht nämlich die *Trimellitsäure, 1,3,4-Benzoltricarbonsäure,* $C_9H_6O_6$.



Diese Säure ist schon früher unter den Oxydationsprodukten des Kolophoniums aufgefunden worden.[1]) Schultze[2]) erhielt sie aus der Harzölfraktion 195—197,5° (19 mm Druck) beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure. Die sowohl aus dem Kolophonium als auch aus dem Harzöle bei Oxydation entstehende Trimellitsäure ist möglicherweise auf den in diesen vorkommenden Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{28}$ zurückzuführen. Möglich ist jedoch, daß Trimellitsäure auch aus der Abietinsäure direkt in kleinen Mengen entstehen kann.

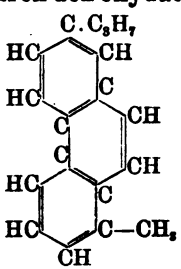
Beim Erhitzen des Pinabietins mit Schwefel auf 180—190° und Destillation des Reaktionsproduktes im Vakuum erhielt ich das *Reten,* $C_{18}H_{18}$, vom Schmelzp. 98,5°. Wahrscheinlich hat Kelbe[3]) zuerst das Reten beim Erhitzen des Trockendestillationsproduktes des Kolophoniums, des Harzöles, erhalten. Das von ihm dargestellte Dehydrierungsprodukt krystallisierte aus Alkohol in glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 94—95°, und obwohl Kelbe nichts von einer Analyse erwähnt, ist das Produkt fast sicher Reten gewesen. Easterfield und Bagley[4]) erhielten Reten bei der Destillation des von ihnen aus der Abietinsäure dargestellten Kohlenwasserstoffs mit Schwefel.

[1]) Schreder, diese Annalen 172, 97 (1874).
[2]) Diese Annalen 359, 141 (1908).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 11, 2174 (1878).
[4]) Journ. chem. Soc. 85, 1247 (1904).

Digitized by Google

Die Bildung von Reten aus Pinabietin durch Dehydrierung ist für die Erklärung der Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs sehr wichtig. Die relativ niedrige Temperatur, bei welcher die Reaktion verläuft und die ziemlich gute, auf ca. 15—20 Proz. sich belaufende Ausbeute machen schon die Annahme wahrscheinlich, daß bei der Reaktion keine Ringschließung stattfindet. Da es überdies festgestellt worden ist, daß die Pinabietinsäure vier Ringe enthält, von denen einer ein Dreiring ist, kann man als feststehend betrachten, daß *der Retenkern in dem Kohlenwasserstoff ursprünglich ist.*

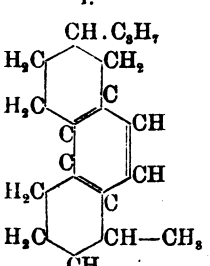
Bucher [1]) hat durch den oxydativen Abbau die Formel



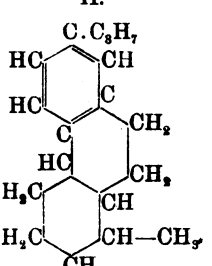
für das Reten erwiesen.

Oben wurde ein aromatischer Ring im Molekül des Pinabietins festgestellt. In einem den Phenantrenkern enthaltenden Kohlenwasserstoff, der die Formel $C_{19}H_{28}$ hat, müssen die beiden anderen Ringe vollständig hydriert sein. Für hydrierte Retene, in denen nur ein aromatischer Ring vorhanden ist, können folgende drei Möglichkeiten in Betracht kommen:

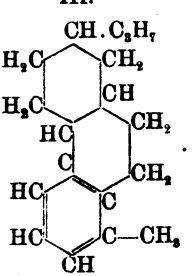
I.



II.



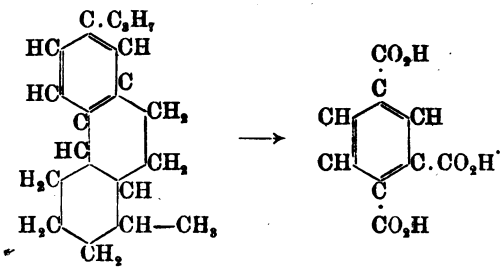
III.



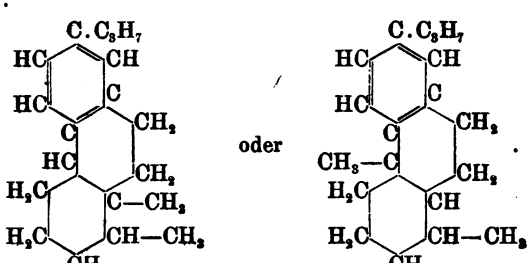
[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. 32, 374 (1910).

Digitized by Google

Nur der Kohlenwasserstoff II kann bei der Oxydation Trimellitsäure, unter Aufspaltung der hydrierten Ringe, liefern.



Das Pinabietin enthält also die Elemente der Formel II. Da aber die Formel $C_{19}H_{28}$ ist, muß in dem Kohlenwasserstoff noch eine CH_3-Gruppe vorkommen. Die Tatsache, daß diese Methylgruppe beim Erhitzen mit Schwefel abgespalten wird, wahrscheinlich in Form von Methylmerkaptan bzw. Methylsulfid, erhält ihre natürlichste Erklärung durch die Annahme, daß sie sich an einem solchen Kohlenwasserstoffatom befindet, das bei der Dehydrierung quaternär wird, mit anderen Worten: an dem einen der beiden gemeinsamen Kohlenstoffatomen der beiden hydrierten Ringe. Bei der Reaktion entstehen tatsächlich außer Schwefelwasserstoff auch merkaptanähnlich riechende Gase. Die Struktur des Pinabietins könnte also durch eine der folgenden Formeln dargestellt werden:



Schon einige andere Bearbeiter des Harzsäuregebietes haben aus den Destillationsprodukten des Kolophoniums Kohlenwasserstoffe isoliert, die in ihren Eigen-

Digitized by Google

schaften sehr dem Pinabietin gleichen. Der erste, der auf diese aufmerksam gemacht hat, ist Deville.[1]) Den von ihm dargestellten Kohlenwasserstoff nahm er als identisch mit dem sogen. *Kolophen* an, das unter Einwirkung von Schwefelsäure auf Terpentin entsteht. Der Siedepunkt war bei gewöhnlichem Drucke 315—320°. Renard[2]) erhielt aus dem Harzöl durch Destillation einen Kohlenwasserstoff, der unter gewöhnlichem Druck bei 343—346° siedete. Dieser war nach dem genannten Forscher *Diterebentyl* $C_{10}H_{15}$—$C_{10}H_{15}$ und durch Kondensation zweier Terebentenmoleküle entstanden. Krämer und Spilker[3]) erhielten bei Destillation des Kolophoniums einen Kohlenwasserstoff, welchen sie als aus Abietinsäure durch Abspaltung von Kohlendioxyd entstanden annahmen. Dem Kohlenwasserstoffe legten sie nach der Abietinsäureformel von Maly und später nach der Abietinsäureformel $C_{19}H_{28}O_2$ von Mach die Formel $C_{18}H_{28}$ bei. Beim Erhitzen des Kohlenwasserstoffs auf 450° unter 25 Atm. Druck entstand u. a. Cymol und dessen Homologe, sowie Phenanthren und Methylphenanthren.

Bischoff und Nastvogel[4]) wiesen nach, daß bei der Vakuumdestillation des Kolophoniums eine kleinere Menge eines Kohlenwasserstoffs, nach ihnen von der Formel $C_{20}H_{32}$ entsteht. Der Kohlenwasserstoff siedete unter 30 mm Druck bei 218—220°. Sie fanden, daß bei der Destillation Wasser entstand, welches in dem Kolophonium chemisch gebunden gewesen sein mußte, weil das Kolophonium mehrere Tage im Vakuum getrocknet worden war.

Easterfield und Bagley[5]) erhitzten die Abietinsäure mit Jodwasserstoff im Bombenrohr auf 210—230°

[1]) Diese Annalen **37**, 193 (1841).
[2]) Compt. rend. **105**, 865 (1887).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2953 u. 3614 (1899).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1919 (1890).
[5]) Journ. chem. Soc. **85**, 1246 (1904).

Digitized by Google

und erhielten dabei einen Kohlenwasserstoff, der nach ihnen die Formel $C_{18}H_{28}$ hatte. Der Kohlenwasserstoff war ihrer Ansicht nach durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Abietinsäure, der damals noch die Machsche Formel $C_{19}H_{28}O_2$ beigelegt wurde, entstanden. Die bei der Reaktion entstandenen Gase enthielten der Analyse nach über 80 Proz. Kohlenmonoxyd und weniger als 9 Proz. Kohlendioxyd. Wahrscheinlich ist nun der Kohlenwasserstoff analog mit Pinabietin aus der Säure unter Austritt von Kohlenmonoxyd und Wasser entstanden, so daß ihm die Formel $C_{19}H_{28}$ zukommt. Denselben Kohlenwasserstoff erhielten die genannten Autoren auch bei der Destillation der Abietinsäure unter vermindertem Druck. Seine Eigenschaften waren: Siedepunkt unter 13 mm Druck bei 199—200°, unter 82 mm Druck bei 247—250°, unter 760 mm Druck bei 340—345°; $d_{19}^{19} = 0{,}973$. Der Kohlenwasserstoff wurde von Easterfield und Bagley *„Abieten"* genannt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor auf 240° entstand aus diesem ein *Dihydroabieten*, das sie mit dem von Liebermann und Spiegel[1]) durch Reduktion von Reten erhaltenen *Dodekahydroreten*, $C_{18}H_{32}$, für identisch hielten. Weil der Abietinsäure jedoch die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zukommt, muß der aus ihr durch Abspaltung der Karboxylgruppe entstandene Kohlenwasserstoff 19 Kohlenatome enthalten, so daß die beiden Kohlenwasserstoffe mit einander nicht identisch sein können.

Bei der Destillation des Abietinsäurechlorids im Vakuum erhielt Levy[2]) einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{19}H_{28}$. Die Reaktion verlief nach ihm auf dieselbe Weise, wie oben für Pinabietinsäurechlorid beschrieben ist. Denselben Kohlenwasserstoff, den Levy *„Abietin"* nennt, erhielt er auch direkt aus dem Kolophonium durch Destillation. Der Kohlenwasserstoff siedete unter 17 mm Druck bei 200—202°

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 780 (1889).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3658 (1907).

Digitized by Google

und glich in seinen Eigenschaften ganz dem Pinabietin.

Der Übersichtlichkeit wegen werden die oben erwähnten Kohlenwasserstoffe in einer Tabelle angeordnet:

Autor	Siedepunkt	Analyse	Spez. Gew.
Renard	343—346° gew. Druck	C = 88,55 % H = 11,25 „	0,9688
Krämer Spilker	—	C = 88,93 „ H = 10,97 „	—
Bischoff Nastvogel	218—220° 30 mm	—	—
Easterfield Bagley	199—200° 13 mm	C = 88,45 „ [1] H = 11,07 „	$\frac{19}{19}$ 0,973
Levy	200—202° 17 mm	C = 89,05 „ H = 10,80 „	—
Virtanen	191—193° 10 mm	C = 89,03 „ H = 10,88 „	$\frac{20}{4}$ 0,9734

Sämtliche Analysen stimmen ziemlich gut mit der Formel $C_{19}H_{28}$ überein, für welche sich C = 88,98 Proz. und H = 11,02 Proz. berechnen. Auch die Siedepunkte sind beinahe gleich. Über die Identität der Kohlenwasserstoffe kann man aber nichts sicheres sagen, weil sie alle sehr wenig untersucht sind.

4. Konstitution der Pinabietinsäure.

Das am meisten gebrauchte Mittel für die Feststellung der Molekularstruktur ist die Oxydation. Die Oxydation der Pinabietinsäure ergab jedoch so ungenügende Resultate, daß auf Grund derselben nichts über der Konstitution der Säure geschlossen werden konnte. Mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entstand eine kleine Menge von *Isobuttersäure* und wahrscheinlich auch *Propionsäure*, die letztere konnte jedoch durch eine Analyse nicht festgestellt werden. Das Ent-

[1]) Mittelwerte von zwei Analysen.

Digitized by Google

stehen der Isobuttersäure beweist, daß eine Isopropylgruppe in dem Moleküle vorkommt. Andere einheitliche Oxydationsprodukte als die oben erwähnten konnte man aus der entstandenen Harzmasse nicht isolieren. Bei der Oxydation der Pinabietinsäure mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure konnte nur die Bildung von *Essigsäure* konstatiert werden. Mit Salpetersäure wurde kein einheitliches Produkt erhalten.

Obwohl die Oxydationen zu Resultaten nicht führten, war es möglich, aus den anderen oben erwähnten Beobachtungen und den Molrefraktionen der Säureester die Konstitution der Säure festzustellen.

Die Molrefraktionen der Ester der Pinabietinsäure sind nach den im experimentellen Teil erwähnten Beobachtungen folgende:

Methylester M_D gef. = 92,582; ber. für $C_{21}H_{32}O_2 2\digamma$ = 93,298, ber. für $C_{21}H_{32}O_2\digamma$ = 91,565.

Äthylester M_D gef. = 97,320; ber. für $C_{22}H_{34}O_2 2\digamma$ = 97,916, ber. für $C_{22}H_{34}O_2\digamma$ = 96,183.

Die Molrefraktionen der beiden Ester sind, auf zwei Doppelbindungen bezogen, zu niedrig. Wenn man aber die Molrefraktionen für eine Doppelbindung und einen Dreiring berechnet (Inkrement für den Dreiring 0,71)[1], so erhält man:

M_D für $C_{21}H_{32}O_2$ = 92,275; M_D für $C_{22}H_{34}O_2$ = 96,893.

Die gefundenen Werte sind zwar im Vergleich mit den auf diese Weise berechneten ein wenig zu hoch. Eine solche Erhöhung in den Molrefraktionen wird jedoch entweder durch eine semicyclische oder eine mit dem Dreiring konjugierte Doppelbindung erklärlich.

Weil eine semicyclische Doppelbindung in dem Moleküle der Pinabietinsäure wegen der großen Beständigkeit der Säure gegen Mineralsäuren nicht anzunehmen ist, ist die Erhöhung wahrscheinlich auf die Konjugation

[1] Östling, Spektrochemische und thermochemische Studien in der Cyclopropan- und Cyclobutanreihe. Diss. Helsingfors, 1911, S. 21.

Digitized by Google

der endocyclischen Doppelbindung mit einem Dreiring zurückzuführen. Diese beträgt ca. 0,9 [1]; die darüber hinausgehenden kleinen Exaltationen lassen sich durch das Vorkommen der mehreren miteinander kombinierten Ringe im Moleküle erklären. Jedenfalls sind die Abweichungen sehr klein und in Anbetracht der Größe des Moleküls zu erwarten.

Die Molrefraktionen der Ester sind zur Feststellung der Konstitution der Pinabietinsäure sehr wichtig. Erstens bestätigen sie die schon früher vertretene Auffassung über die ungesättigte Natur der Säure, zweitens geht aus ihnen sicher hervor, daß kein aromatischer Ring im Molekül der Säure vorkommt, wie man bei der leichten Nitrierbarkeit der Säure mit rauchender Salpetersäure vielleicht erwarten könnte. Aus den erwähnten Tatsachen folgt, daß die Pinabietinsäure vier Kohlenstoffringe enthalten muß, weil man sonst die Struktur des Moleküls $C_{20}H_{30}O_2$, in dem nur eine Doppelbindung vorhanden ist, nicht als in normaler Weise gebaut denken kann.

Aus der Pinabietinsäure, wie auch aus dem Pinabietin, entsteht beim Erhitzen mit Schwefel Reten. Auf dieselbe Weise scheinen sich auch andere Harzsäuren gegen Schwefel zu verhalten, wie Vesterberg [2]) für seine Abietinsäure zuerst erwiesen hat. Die Entstehung des Retens aus den Harzsäuren hat schon früher bei manchen Autoren zu der Annahme geführt, daß eine Beziehung zwischen diesen Säuren und dem Reten vorhanden ist. Mit Sicherheit hat aber keiner feststellen können, ob der Retenkern in dem Molekül dieser Säuren ursprünglich vorhanden ist, oder ob er erst beim Erhitzen der Säuren mit dem Schwefel entsteht.[3]) Aus den Molrefraktionen der Pinabietinsäureester kann nunmehr als

[1]) Östling, a. a. O. S. 9.

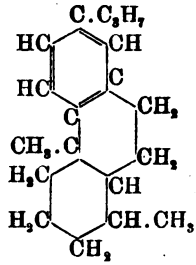
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4200 (1903).

[3]) Endemann, Amer. Chem. Journ. **33**, 523 (1905); Levy, Zeitschr. anorg. Chem. **81**, 147 (1913).

Digitized by Google

festgestellt gelten, daß keine Ringschließungen bei der Reaktion einzutreten brauchen; dagegen verschwindet der Dreiring. *Der Retenkern muß also in dem Molekül der Pinabietinsäure ursprünglich vorhanden sein.*

Die Feststellung der Konstitution des Pinabietins erleichtert auch die Erklärung der Struktur der Pinabietinsäure. Weil der Kohlenwasserstoff den Dreiring nicht mehr enthält, hat dieser bei der Bildung des Kohlenwasserstoffs in eine Doppelbindung übergehen müssen. Die dritte Doppelbindung entsteht durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms mit dem Hydroxyl der Karboxylgruppe als Wasser. Weil die Entstehung der Doppelbindungen die Bildung eines aromatischen Ringes veranlaßt, müssen die Doppelbindung und der Dreiring in demselben Sechsringe wie das abspaltende Wasserstoffatom und die Karboxylgruppe liegen. Da das Pinabietin durch die Formel:



dargestellt wird, sind also die Doppelbindung, der Dreiring und die Karboxylgruppe im Molekül der Säure in demselben Ringe, an welchem die Isopropylgruppe gebunden ist. Ihre gegenseitige Stellung hat man experimentell nicht beweisen können, aber gewisse Schlußfolgerungen kann man schon auf Grund der bisherigen Beobachtungen ziehen.

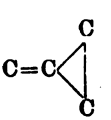
Die Säure ist sowohl gegen Alkalien als gegen Säuren sehr beständig. Beim Schmelzen der Säure mit Kaliumhydroxyd wird die Säure nicht verändert, es entsteht nur eine geringe Menge von durch den Geruch erkennbaren Fettsäuren. Auch beim Kochen mit konz.

Digitized by Google

Kalilauge bleibt die Säure unverändert. Ebenso läßt sich keine Veränderung erkennen, wenn sie mit einer Lösung von gleichen Mengen Wasser und Schwefelsäure gekocht wird.

Auf Grund dieses Verhaltens der Pinabietinsäure zu Alkalien und Säuren kann die Doppelbindung kaum die β,γ-Stellung zu der Karboxylgruppe einnehmen. Bekanntlich hat v. Baeyer als allgemeine Regel aufgestellt, daß die ungesättigten, hydroaromatischen (wie auch die aliphatischen Säuren), welche die doppelte Bindung in β,γ-Stellung enthalten, beim Kochen mit konz. Kali- oder Natronlauge leicht eine Umlagerung erleiden, und zwar wandert die doppelte Bindung nach dem Karboxyl hin, in die Stellung α,β. Ebenso gilt als allgemeine Regel, daß die Säuren, in denen das γ-Kohlenstoffatom ungesättigt ist, beim Kochen mit einer Lösung von gleichen Mengen Schwefelsäure und Wasser γ-Laktone bilden. Ein Lakton erhielt man jedoch aus der Pinabietinsäure nicht. Auch als das Halogen aus der Dihydrodibromverbindung mit Soda abgespalten wurde, entstand kein Lakton. Alle diese Beobachtungen weisen darauf hin, daß die Doppelbindung in α,β-Stellung ist. Diese Annahme steht in gutem Einklang mit der schweren Esterifizierbarkeit der Säure, weil in den α,β-Säuren die Karboxylgruppe sich an einem tertiären Kohlenstoffatom befindet; nach Menschutkin ist ja die Esterifikationsgeschwindigkeit bei solchen Säuren sehr stark herabgesetzt.

Die Beständigkeit der Pinabietinsäure gegen Mineralsäuren beweist auch, daß die Doppelbindung nicht neben dem Dreiring sein kann. Dabei wäre im Molekül die Atomgruppierung:

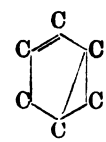


vorhanden, die aber sehr unbeständig ist.[1])

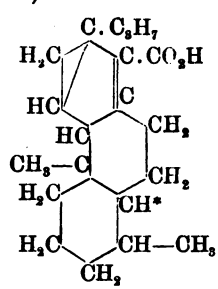
[1]) Wallach, diese Annalen **360**, 85 (1908); Terpene und Campher. Leipzig 1909, S. 110 u. 516.

Digitized by Google

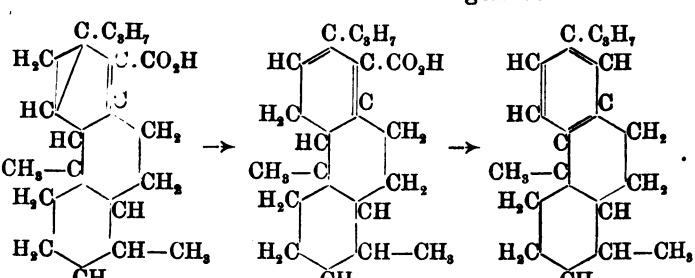
Weil nach Wallach alle Verbindungen mit semicyclischer Doppelbindung unter dem Einfluß von Säuren diese Bindung leicht in den Kern verlegen, ist die semicyclische Doppelbindung bei der Säure, wegen ihrer Beständigkeit gegen Schwefelsäure, unwahrscheinlich. Folglich ist die Stellung des Dreiringes und der Doppelbindung gegeneinander am wahrscheinlichsten:



Die Struktur der Pinabietinsäure läßt sich also durch die folgende Formel veranschaulichen (worin allerdings, wie oben erörtert wurde, die tertiär gebundene Methylgruppe auch an den benachbarten tertiären Kohlenstoff * gebunden sein könnte):



Der Reaktionsverlauf: Pinabietinsäure → Pinabietin wäre dann am wahrscheinlichsten folgender:



Pinabietinsäure Zwischenprodukt Pinabietin.

Digitized by Google

Die Harzsäuren verhalten sich in einigen Reaktionen wie aromatische Verbindungen. Rauchende Salpetersäure nitriert sie leicht, und nach Johansson[1]) entstehen durch Einwirkung der Schwefelsäure Sulfonsäuren. Darum ist die Annahme ausgesprochen worden, daß die Abietinsäure einen aromatischen Ring enthalten würde.[2]) Oben ist diese Annahme, soweit sie sich auf die Pinabietinsäure bezieht, als falsch bewiesen worden.

Easterfield und Bagley[3]) teilen mit, daß die Abietinsäure in Eisessiglösung mit rauchender Salpetersäure nitriert wird. Sie erwähnen jedoch nichts von den hierbei entstehenden Nitroverbindungen. Es gelang Johansson nicht, in Eisessiglösung eine krystallisierte Nitroverbindung zu erhalten, dagegen bekam er eine Dinitroverbindung vom Schmelzp. 178—184°, wenn die Säure in rauchender Salpetersäure bei 0° gelöst wurde. Seine Analysen und Titrierungen hielt Johansson jedoch als Beweis dafür, daß die entstandene Verbindung keine Dinitroabietinsäure war, sondern ein größeres Molekül hatte.

Aus der Pinabietinsäure wurde auch eine Nitroverbindung erhalten, die in ihren Eigenschaften der Dinitroverbindung von Johansson glich, nur war der Schmelzpunkt höher, nämlich 190—193°. Die Analysen dieser Verbindung gaben mit der Formel $C_{20}H_{28}(NO_2)_2O_2$ ziemlich gut stimmende Werte, so daß die abweichenden Werte von Johansson vielleicht auf kleine Verunreinigungen zurückzuführen sind. Merkwürdig ist hinsichtlich der erhaltenen Dinitrosäure, daß sie gegen Kaliumpermanganat beinahe wie eine gesättigte Verbindung sich verhält und Permanganat nur sehr langsam reduziert. Auch wird die Dinitrosäure esterifiziert, wenn ihre siedende abs. Alkohollösung mit Salzsäure gesättigt

[1]) Arkiv för Kemie, Min. och Geol. Nr. 19, S. 4 (1917).

[2]) Siehe Levy, Zeitschr. anorg. Chem. 81, 147 (1913); Johansson, a. a. O. S. 20.

[3]) Journ. chem. Soc. 85, 1239 (1904).

Digitized by Google

wird. Ob die Struktur der Pinabietinsäure beim Nitrieren auf irgendeine Weise verändert ist, ist nach den bisherigen Beobachtungen nicht zu entscheiden.

Obwohl die Struktur der Harzsäuren sehr wenig untersucht und die Einheitlichkeit der allermeisten der isolierten Säuren sehr zweifelhaft ist, wie aus der einleitenden historischen Übersicht hervorgeht, sind für diese Säuren mehrere Strukturformeln, jedoch überhaupt ohne bemerkenswertere experimentelle Stütze, vorgeschlagen worden.

Die Harzsäuren scheinen im allgemeinen einen gleichen Kern zu haben, weil aus ihnen, soweit aus der Literatur ersichtlich, beim Erhitzen mit Schwefel Reten entsteht.[1]) Was die ungesättigte Natur der Säuren anbetrifft, führen die meisten Beobachtungen zu demselben Resultat, das jetzt für die Pinabietinsäure festgestellt wurde, nur die Eigenschaften der Säure von Levy sprechen für zwei Doppelbindungen. Henry[2]) hat bemerkt, daß seine „inaktive Pimarsäure", vom Schmelzp. 171°, in Chloroformlösung nur zwei Atome Brom aufnimmt. Wenn mehr Brom zugefügt wurde, trat eine kräftige Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Beim Reduzieren der Dextropimarsäure in Ätherlösung nach Fokin-Willstätter gelang es Tschugaeff und Teearu[3]), nur zwei Atome Wasserstoff an die Säure anzulagern. Ebenso nahm die Abietinsäure von Johansson nur zwei Atome Wasserstoff auf. Zwar nimmt Johansson trotzdem an, daß seine Säure wenigstens zwei Doppelbindungen enthält; wie aber schon oben bewiesen wurde, hat diese Behauptung keine experimentelle Stütze.

Von den Beweisen für zwei Doppelbindungen ist die Kaliumpermanganatoxydation nach Levy der wich-

[1]) Siehe Vesterberg, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4200 (1903); Levy, Zeitschr. anorg. Chem. **81**, 146 (1913).

[2]) Journ. chem. Soc. **79**, 1144 (1901).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1773 (1913).

Digitized by Google

tigste. Die Abietinsäure nahm nach ihm bei der Oxydation vier Hydroxylgruppen auf, wobei eine Tetrahydroxyabietinsäure entstand. Die Entstehung eines solchen Oxydationsproduktes ist ein ziemlich guter Beweis für zwei Doppelbindungen. Zwar könnte man die Umlagerung des Dreiringes in eine Doppelbindung bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung für möglich halten, wie es einige Mal beobachtet ist[1]), wahrscheinlich ist sie jedoch nicht, weil die Abietinsäure nach Levy indifferent auch gegen schmelzende Alkalien ist. Die Abietinsäure von Levy würde also, im Gegensatz zu der Pinabietinsäure sowie zu anderen untersuchten Harzsäuren, zwei Doppelbindungen enthalten.

Levy hat in seiner letzten, dieses Gebiet betreffenden Abhandlung[2]) alle Ergebnisse über die Struktur der Abietinsäure mit seinen eigenen Beobachtungen in folgenden sieben Sätzen zusammengefaßt:

1. Die Abietinsäure ist eine echte Carbonsäure.
2. Die Abietinsäure ist eine ungesättigte Verbindung und enthält zwei doppelte Bindungen.
3. Die Abietinsäure gehört zu den alicyclischen Verbindungen und steht in Beziehung zu Reten.
4. Die Abietinsäure enthält einen hexahydrierten Benzolkern, welcher endständig anzunehmen ist.
5. Die Carboxylgruppe befindet sich in der Abietinsäure an einem tertiären Kohlenstoffatom.
6. In der Abietinsäure kommt eine Isopropylgruppe vor.
7. Die Abietinsäure steht auch in Beziehung zu Pinen.

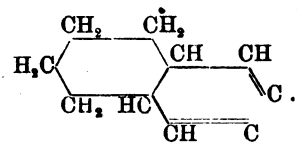
Von den Behauptungen stimmen die erste, der erste Teil der zweiten, die dritte, fünfte und sechste auch vollkommen mit der Pinabietinsäure überein. Abgesehen von dem gemeinsamen Vorkommen von Pinen und Abietinsäure in Nadelholzsekreten sprechen für die siebente

[1]) Wallach, Terpene und Campher. Leipzig 1909, S. 514.
[2]) Zeitschr. anorg. Chem. 81, 145 (1913).

Digitized by Google

Behauptung keine Tatsachen. Die von Levy als eine Bestätigung für diese Annahme erwähnte Entstehung der *Terebinsäure*, welche Schreder[1]) bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kolophonium erhalten hat, läßt sich gut auf das im Kolophonium vorkommende Pinen zurückführen.

Seine vierte Behauptung gründet Levy darauf, daß es ihm gelungen ist, bei Oxydation der Abietinsäure mit Salpetersäure *trans-Hexahydrophtalsäure* zu erhalten. Die Lage von zehn Kohlenstoffatomen mußte dann nach Levy folgende sein:



Wenn in der Säure wirklich eine solche Atomgruppierung vorkäme, wäre die Entstehung des Retens ohne Umbildung des ganzen Moleküls unmöglich. Darum scheint die Bildung der Hexahydrophthalsäure aus Abietinsäure von Levy sehr merkwürdig. Bemerkenswert ist dazu noch, daß die entstandene Säure nach Levy *trans*-Säure ist, die wenigstens in diesem Falle nicht zu erwarten ist.

Die ältesten Strukturformeln für Harzsäuren sind alle auf der Annahme begründet, daß diese Säuren durch Oxydation eines Diterpens entstanden sind. So behauptete Rose[2]), daß aus Terpentin beim Stehen an der Luft durch Oxydation Harzsäuren entstehen und trotzdem es Maly nicht gelang, diese Annahme zu bestätigen, blieb sie lange allgemein. Heutzutage haben die auf diese Annahme begründeten Strukturformeln[3]), die keine experimentelle Stütze haben, nur historische Bedeutung.

Aus den Formeln von Tschirch geht zum ersten Male der Zusammenhang zwischen Abietinsäure und

[1]) Diese Annalen 172, 99 (1874).

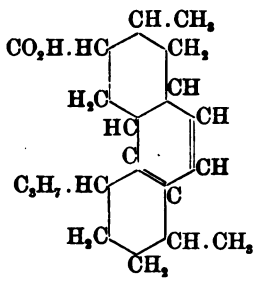
[2]) Siehe Fahrion, Zeitschr. angew. Chem. 14, 1197 (1901).

[3]) Siehe Levy, Zeitschr. anorg. Chem. 81, 145 (1913).

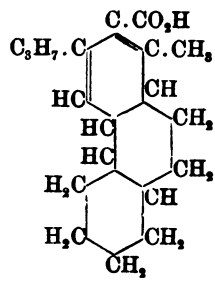
Digitized by Google

Reten hervor. Von den Tschirchschen Strukturformeln sei hier die folgende (I) erwähnt[1]):

I.



II.



Die Formel gründet sich auf die richtige Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_2$ und enthält den Retenkern nach der damaligen Strukturformel für den Kohlenwasserstoff.

Die Strukturformel von Easterfield und Bagley[2]) (II) geht von der als falsch nachgewiesenen Machschen empirischen Zusammensetzung $C_{19}H_{28}O_2$ aus, enthält dagegen den Retenkern nach der damaligen Retenformel und die Carboxylgruppe an einem tertiären Kohlenstoffatom. Nach der Formel enthält die Säure zwei doppelte Bindungen.

Andere von verschiedenen Autoren aufgestellten Strukturformeln für die Abietinsäure (hier könnte nur die von Endemann[3]) erwähnt werden) laden wegen ihrer Unwahrscheinlichkeit zu einer weiteren Diskussion nicht ein.

5. Die Einwirkung inaktiver Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen der Pinabietinsäure.

In der vorangehenden Abhandlung von Aschan und Ekholm ist ausführlich auf den erheblichen Einfluß verschiedener indifferenter Lösungsmittel auf die Drehung der *freien* Pinabietinsäure sowie auf die Möglichkeit hingewiesen worden, daß dieser Einfluß auf eine Polymerisation der Säure in einigen der angewandten

[1]) Chemie und Biologie der pflanzlichen Sekrete. Leipzig 1908, S. 49.

[2]) Journ. chem. Soc. **85**, 1240 (1904).

[3]) Amer. Chem. Journ. **33**, 523 (1905).

Digitized by Google

Solventien zurückzuführen wäre. Es zeigte sich auch tatsächlich, daß die Säure in Benzol, dem Hauptvertreter derjenigen Lösungsmittel, worin eine starke Rechtsdrehung beobachtet wurde, doppelmolekular auftritt, während sie in Äthyl- und Methylalkohol, worin sie noch kräftiger linksdrehend ist, sich monomolekular zeigt.

Aus dem Grunde war es wichtig festzustellen, wie sich der von mir dargestellte Methyl- und Äthylester der Pinabietinsäure in den betreffenden und einigen anderen Lösungsmitteln verhielt.

Daß die erwähnte Ursache wenigstens nicht den einzigen Grund für die merkwürdige Veränderlichkeit der optischen Konstante darstellt, geht aus den folgenden, mit den Estern erhaltenen Ergebnissen hervor:

Äthylester.		*Methylester.*	
Lösungsmittel:		Lösungsmittel:	
Benzol	$[\alpha]_D^{20} = +12{,}48$	Benzol	$[\alpha]_D^{23} = +14{,}85$
Toluol	„ $= +11{,}23$	Toluol	$[\alpha]_D^{22} = +13{,}97$
Abs. Alkohol . .	„ $= -7{,}77$	Cymol	„ $= +7{,}14$
„ Methylalkohol	„ $= -7{,}91$	Abs. Alkohol . .	„ $= -4{,}36$
„ Äther . . .	„ $= -8{,}15$	„ Methylalkohol	$[\alpha]_D^{23} = -4{,}71$
		„ Äther . . .	$[\alpha]_D^{21} = -3{,}66$
		Chloroform . . .	„ $= -5{,}94$

Die Verschiedenheit des Drehungsvermögens bei den Estern in verschiedenen Lösungsmitteln ist also der der Säure qualitativ gleich, obwohl die Abweichungen nicht mehr so erheblich sind. Bezüglich der Frage, ob die Ester polymerisiert in Benzol auftreten, zeigte nun die Molekulargewichtsbestimmung des Methylesters vollkommen normale Werte.

Methylester. M = 316,3.

Lösungsmittel	g-Substanz in 100 g Lösungsmittel	Methode	Gef. Molekulargewicht
Abs. Alkohol . .	2,0863 g	ebullioskopisch	312,9
	3,3086	„	314,7
Benzol	4,2613	kryoskopisch	312,9
	5,7051	„	316,9

Digitized by Google

6. Schlußfolgerungen.

1. Die Pinabietinsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, gehört, wie schon Aschan fand, zu der Abietinsäuregruppe und ist wahrscheinlich mit der Abietinsäure von Johansson identisch.

2. Die Pinabietinsäure ist schwer esterifizierbar und die erhaltenen Ester werden schwer verseift. Dieses scheint für die Harzsäuren charakteristisch zu sein.

3. Das Chlorid der Pinabietinsäure zersetzt sich bei der Vakuumdestillation unter Abspaltung von CO und HCl, wobei der Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{28}$ entsteht. Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht auch direkt aus der Säure beim Erhitzen unter Abspaltung von CO und H_2O.

*4. Der entstandene Kohlenwasserstoff, **Pinabietin**, ist ein Methyloctohydroreten (vgl. die Formel S. 170). Dieses geht daraus hervor, daß aus dem Kohlenwasserstoff beim Erhitzen mit Schwefel Reten und bei der Oxydation Trimellitsäure entsteht. Die Stellung einer Methylgruppe ist noch nicht sicher festgestellt worden.*

5. Die Pinabietinsäure ist ungesättigt und enthält eine Doppelbindung und einen Dreiring. Diese Auffassung findet eine Bestätigung in dem Verhalten der Säure zu Wasserstoff, Brom und Bromwasserstoff, sowie in den Molrefraktionen der Ester. Alle Beobachtungen stehen im Einklang mit dieser Behauptung.

6. Aus Pinabietinsäure entsteht beim Erhitzen mit Schwefel Reten.

7. Die Molrefraktionen der Pinabietinsäureester beweisen, daß in dem Molekül der Säure kein aromatischer Ring vorhanden ist. Die Säure muß darum, weil sie nur eine Doppelbindung enthält, nach der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ tetracyclisch sein. Weil aus der Säure Methyloctohydroreten und Reten entstehen, muß die Pinabietinsäure einen hydrierten Retenkern enthalten.

8. Weil aus der Pinabietinsäure der Kohlenwasserstoff Pinabietin, $C_{19}H_{28}$, von oben erwähnter Formel entsteht, müssen die Doppelbindung, der Dreiring und die Carboxylgruppe in dem Sechsringe, an welchem die Isopropylgruppe sich befindet,

Digitized by Google

liegen. Die große Beständigkeit der Säure gegen Alkalien und Säuren deutet darauf hin, daß die Doppelbindung die α,β-Stellung zum Carboxyl einnimmt. Weil die Doppelbindung und der Dreiring dazu noch am wahrscheinlichsten in konjugierter Stellung zu einander sind, kann die Pinabietinsäure durch die auf S. 178 wiedergegebene Formel dargestellt werden, in welcher aber die Stellungen der Doppelbindung, des Dreiringes und der Carboxylgruppe noch nicht mit völliger Sicherheit festgestellt sind.

9. Beim Nitrieren der Pinabietinsäure mit rauchender Salpetersäure entsteht Dinitropinabietinsäure, die in ihren Eigenschaften, den Schmelzpunkt ausgenommen, vollkommen der entsprechenden, von Johansson erhaltenen Nitroverbindung gleicht. Die Analysen stimmen gut mit der Formel $C_{20}H_{28}(NO_2)_2O_2$, *so daß man keinen Grund hat, nach Johansson für die Säure ein größeres Molekül anzunehmen.*

10. Das Drehungsvermögen der Pinabietinsäure variiert sehr nach den Lösungsmitteln (Aschan und Ekholm). In Benzol und dessen Homologen ist das Drehungsvermögen positiv, in anderen Lösungsmitteln dagegen negativ. Dieselbe Eigentümlichkeit zeigen auch die Ester.

II. Versuchsteil.

1. Die Pinabietinsäure.

Über das Rohmaterial für die Säure, welches aus dem Kiefernöl (Tallöl), einem Nebenprodukt bei der Sulfatcellulosebereitung, mit überhitztem Dampf isoliert wird, finden sich ausführliche Angaben in der vorhergehenden ersten Abhandlung von Prof. Dr. O. Aschan. In dieser sowie der darauf folgenden Abhandlung von Aschan und Ekholm[1]) ist die Reindarstellung durch Umkrystallisieren beschrieben. Den Schmelzpunkt, den es damals nicht gelang, durch diese Operation höher als auf 175—178° zu bringen, konnte ich durch Vakuumdestillation und nachfolgende drei- bis viermalige Krystallisation aus Äthyl- und Methylalkohol bis auf 182°

[1]) Vgl. auch Finska Kemistsamfundets Medd. 26, 94 (1917).

Digitized by Google

erhöhen. Wegen der vielen Krystallisationen machte die Ausbeute der bei 175—178° schmelzenden Säure nur 4 Proz. vom Rohmaterial aus.

Die Eigenschaften der Säure sind bereits in den erwähnten Abhandlungen sowie im allgemeinen Teil dieser Abhandlung angeführt worden.

Drehungsvermögen[1]) der destillierten, bei 182° schmelzenden Säure:

s = 0,1524; S (abs. Alkoh.) = 4,570 g; p = 3,227 Proz.; l = 1 dm;
$\alpha_D^{20} = -0{,}79°$; $d_4^{26} = 0{,}7987$; $[\alpha]_D^{20} = -30{,}66$.

0,1472 g gaben 0,4290 CO_2 und 0,1310 H_2O.
0,1610 g „ 0,4681 CO_2 „ 0,1435 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{30}O_2$	Gef.	
C	79,41	79,48	79,29
H	10,00	9,96	9,97

Molekulargewichtsbestimmungen. M = 302,2.

Ebullioskopische Methode.

Lösungsmittel: absoluter Alkohol. C = 11,7.

Lösungsmittel	Substanz	Siedepunktserhöhung	Gefundenes Molekulargewicht
14,7200 g	0,2784 g	0,076°	291,1
14,7200	0,4570	0,120	302,7
Lösungsmittel: absoluter Äther. C = 21,6.			
10,000	0,2491	0,180	298,9
10,000	0,4233	0,302	302,8

Kryoskopische Methode.

Lösungsmittel: Benzol. C = 50.

Lösungsmittel	Substanz	Gefrierpunktserniedrigung	Gefundenes Molekulargewicht
9,0733 g	0,2121 g	0,222°	526,5
9,0733	0,4198	0,423	546,9
9,0733	0,5544	0,550	555,5

[1]) Hier und an den folgenden analogen Stellen bedeuten s = g Substanz; S = g Lösungsmittel; p = Prozentgehalt der Substanz in der Lösung; l = Länge des Rohrs.

Digitized by Google

Aus der Pinabietinsäure wurden folgende Salze dargestellt:

Natriumsalz. Wenn die Alkohollösung der Säure mit alkoholischem Natron neutralisiert und die Lösung auf dem Wasserbade eingeengt wird, bleibt beim Erkalten eine seifenähnliche Masse, die unterm Mikroskop aus feinen Nadeln gebildet zu sein scheint, zurück. In reinem Wasser ist das Natriumsalz leicht löslich, wogegen überschüssiges Alkali das Auflösen desselben erschwert. In Äther ist das Salz ziemlich schwer löslich. Das Salz wird in seiner Wasserlösung durch Kohlensäure zersetzt (vgl. auch die einleitende Abhandlung von O. Aschan).

Ammoniumsalz. Die Säure wird in warmem wäßrigen Ammoniak gelöst. Nach Erkalten erstarrt die ganze Lösung zu einer dicken Gallerte.[1]) Auch die wäßrige Alkohollösung erstarrt ähnlich beim Zusetzen von Ammoniak, konz. Alkohollösung dagegen gar nicht.

Silbersalz, $C_{20}H_{29}O_2Ag$. Aus der ammoniakalischen Alkohollösung der Säure wird mit Silbernitrat ein weißes, amorphes Silbersalz, welches leicht löslich in Äther und schwer löslich in Alkohol ist, ausgefällt. Durch Ausfällen der Ätherlösung des Salzes mit Alkohol ist das Salz am besten zu reinigen. Das Silbersalz ist sowohl in trockenem Zustand als auch in Ätherlösung gegen Licht sehr empfindlich.

0,1672 g gaben 0,3601 CO_2 und 0,1081 H_2O.
0,1402 g „ 0,0370 Ag.
0,1252 g „ 0,0331 Ag.

	Ber. für $C_{20}H_{29}O_2Ag$	Gef.		
C	58,64	58,75	—	—
H	7,12	7,23	—	—
Ag	26,37	—	26,39	26,44

Calciumsalz, $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca$. Das Calciumsalz fällt als amorpher Niederschlag aus, wenn die ammoniakalische Alkohollösung der Säure mit Calciumchloridlösung ver-

[1]) Nach mehreren Monaten entstanden in der Gallerte allmählich Krystalle, die nicht untersucht wurden.

Digitized by Google

setzt wird. Beim Erhitzen der Lösung wird der Niederschlag in eine aus kleinen Nadeln bestehende Krystallmasse verwandelt. Das Salz ist unlöslich in Äther.

0,2526 g gaben, bei 130° getrocknet, 0,0518 $CaSO_4$.

	Ber. für $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca$	Gef.
Ca	6,24	6,04

Bariumsalz, $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ba + H_2O$. Wenn man die ammoniakalische Alkohollösung der Säure mit Bariumchloridlösung versetzt, trübt sich die Lösung zuerst durch entstehende Öltropfen. Allmählich treten an den Wänden des Glases aus seidenglänzenden Nadeln bestehende Krystallgruppen auf. Das Salz löst sich merklich in Alkohol; in Äther ist es dagegen beinahe unlöslich.

0,1504 g verloren bei 125° 0,0036.
0,1487 g „ „ 125° 0,0033.
0,1650 g gaben 0,0510 $BaSO_4$.

	Ber. für $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ba + H_2O$	Gef.		
H_2O	2,38	2,39	2,22	—
Ba	18,13	—	—	18,20

Das *Bleisalz* wurde mit Bleinitrat aus ammoniakalischer Alkohollösung der Säure ausgefällt. Kleine Nadeln. Beim Erhitzen bis auf 140° schmolz das Salz unter Verwandlung in eine braune Masse.

Das *Strontiumsalz* wurde dem Calciumsalz analog dargestellt. Nadeln. Beinahe unlöslich in Äther.

0,2336 g verloren bei 130° 0,0353.

	Ber. für $(C_{20}H_{29}O_2)_2Sr + 7H_2O$	Gef.
H_2O	15,46	15,11

Kupfersalz. Aus ammoniakalischer Alkohollösung wird mit Kupfersulfatlösung ein blauer, amorpher Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen löst, ausgefällt. Beim Erkalten krystallisiert das Kupfersalz in dunkelblauen, langen Nadeln.

Methylester. Der Versuch, Ester durch Einleiten von Chlorwasserstoff in absolute Methylalkohollösung der Säure darzustellen, versagte; die Säure blieb unverändert.

Digitized by Google

Durch Behandeln des Natriumsalzes der Säure mit Dimethylsulfat in Alkohollösung wurde dagegen der Ester in ziemlich guter Ausbeute erhalten. Auch aus dem Säurechlorid und Alkohol konnte der Ester dargestellt werden.

14 g Pinabietinsäure wurden in Alkohol aufgelöst, in die Lösung etwas mehr als die berechnete Menge Natriumhydroxyd eingetragen und die Lösung mit 5,82 g Dimethylsulfat (1 Mol.) versetzt. Nach halbstündigem Schütteln und Erwärmen auf dem Wasserbade wurde Wasser zugefügt, wobei sich ein dickes Öl abschied. Dieses wurde getrennt, mit Sodalösung und zuletzt mit Wasser gewaschen und in Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieben 7 g von einem gelben Öl zurück. Bei Destillation im Vakuum siedete beinahe alles unter 16 mm Druck bei 225—226°.

0,1792 g gaben 0,5250 CO_2 und 0,1648 H_2O.
0,2222 g „ 0,6515 CO_2 „ 0,1994 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{32}O_2$	Gef.	
C	79,68	79,90	79,96
H	10,20	10,29	10,04

Der Methylester ist eine schwachgelbliche, dicke, besonders beim Erwärmen etwas fettähnlich riechende Flüssigkeit. Physikalische Eigenschaften des Methylesters:

$$d_4^{21} = 1{,}0500; \quad n_D^{21} = 1{,}52685; \quad M_D = 92{,}582.$$

Äthylester. 8 g Silbersalz der Pinabietinsäure und 4 g Äthyljodid ließ man bei gewöhnlicher Temperatur miteinander reagieren. Das Produkt wurde mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit Sodalösung gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther abgedampft. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum destilliert, wobei unter 20 mm Druck bei 240—245° 4 g des nahezu farblosen, in seinen Eigenschaften dem Methylester ganz ähnlichen Äthylesters übergingen. Umdestilliert siedete der größte Teil konstant unter 20 mm Druck bei 241—242°.

Digitized by Google

0,1500 g gaben 0,4401 CO_2 und 0,1402 H_2O.
0,1273 g „ 0,3730 CO_2 „ 0,1180 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{34}O_2$	Gef.	
C	79,93	80,02	79,91
H	10,38	10,46	10,37

Physikalische Eigenschaften des Äthylesters:

$d_4^{21} = 1{,}0339$; $n_D^{21} = 1{,}52129$; $M_D = 97{,}320$.

Die Ester der Pinabietinsäure verseifen sich sehr schwer, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

1. 0,8428 g Methylester wurden 2 Stunden mit 16,8 ccm 0,760-normalem alkoholischem Kali gekocht. Es wurden 22,8 ccm von 0,25-normaler Schwefelsäure zum Zurücktitrieren verbraucht, entsprechend 15,0 ccm alkoholischem Kali, so daß zur Verseifung des Esters 1,8 ccm verbraucht waren, entsprechend 0,0768 g Kaliumhydroxyd anstatt der berechneten Menge 0,1495 g. Von dem Ester waren also nur 51,37 Proz. verseift worden.

2. 0,7257 g Methylester wurden 24 Stunden mit 20,0 ccm 0,760-normalem alkoholischem Kali gekocht. Es wurden 26,29 ccm von 0,25-normaler Schwefelsäure zum Zurücktitrieren verbraucht, entsprechend 17,3 ccm alkoholischem Kali, so daß 2,7 ccm alkoholisches Kali, enthaltend 0,1151 g Kaliumhydroxyd, verbraucht worden waren. Gegen die berechnete Kaliumhydroxydmenge 0,1224 g waren also 94,04 Proz. Ester verseift worden.

Drehungsvermögen der Ester in verschiedenen Lösungsmitteln.

Methylester.

Lösungsmittel: Methylalkohol. $s = 0{,}3284$ g; $S = 5{,}6142$ g; $p = 5{,}53$ Proz.; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{23} = -0{,}21°$; $d_4^{20} = 0{,}8089$; $[\alpha]_D^{23} = -4{,}71$.[1])

Lösungsmittel: Äthylalkohol. $s = 0{,}1540$ g; $S = 5{,}3183$ g; $p = 2{,}82$ Proz.; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{22} = -0{,}10°$; $d_4^{20} = 0{,}8150$; $[\alpha]_D^{22} = -4{,}36$.

Lösungsmittel: Äther. $s = 0{,}1938$ g; $S = 5{,}0502$ g; $p = 3{,}70$ Proz.; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{21} = -0{,}10°$; $d_4^{20} = 0{,}7390$; $[\alpha]_D^{21} = -3{,}66$.

Lösungsmittel: Chloroform. $s = 0{,}3383$ g; $S = 12{,}9607$ g; $p = 2{,}54$ Proz.; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{21} = -0{,}22°$; $d_4^{20} = 1{,}4591$; $[\alpha]_D^{21} = -5{,}94$.

Lösungsmittel: Benzol. $s = 0{,}1656$ g; $S = 8{,}4507$ g; $p = 1{,}92$ Proz.; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{23} = +0{,}25°$; $d_4^{20} = 0{,}8797$; $[\alpha]_D^{23} = +14{,}85$.

[1]) Beim Berechnen der spezifischen Drehung ist das spez. Gew. auf diejenige Temperatur, bei welcher α_D bestimmt wurde, mittels der Brühlschen Korrektion von 0,0008 pro Grad umgerechnet.

Digitized by Google

Lösungsmittel: Toluol. s = 0,1517 g; S = 5,5876 g; p = 2,64 Proz.; l = 1 dm; $\alpha_D^{22} = +0{,}32^0$; $d_4^{20} = 0{,}8689$; $[\alpha]_D^{22} = +13{,}97$.

Lösungsmittel: Cymol. s = 0,1793 g; S = 6,6863 g; p = 2,61 Proz.; l = 1 dm; $\alpha_D^{22} = +0{,}16^0$; $d_4^{20} = 0{,}8610$; $[\alpha]_D^{22} = +7{,}14$.

Äthylester.

Lösungsmittel: Methylalkohol. s = 0,2364 g; S = 5,5034 g; p = 4,12 Proz.; l = 1 dm; $\alpha_D^{20} = -0{,}26^0$; $d_4^{20} = 0{,}7980$; $[\alpha]_D^{20} = -7{,}91$.

Lösungsmittel: Äthylalkohol. s = 0,1600 g; S = 5,480 g; p = 2,84 Proz.; l = 1 dm; $\alpha_D^{20} = -0{,}18^0$; $d_4^{20} = 0{,}8160$; $[\alpha]_D^{20} = -7{,}77$.

Lösungsmittel: Äther. s = 0,1422 g; S = 5,1792 g; p = 2,67 Proz.; l = 1 dm; $\alpha_D^{20} = -0{,}16^0$; $d_4^{20} = 0{,}7350$; $[\alpha]_D^{20} = -8{,}15$.

Lösungsmittel: Benzol. s = 0,1568 g; S = 5,5930 g; p = 2,73 Proz.; l = 1 dm; $\alpha_D^{20} = +0{,}30^0$; $d_4^{20} = 0{,}8797$; $[\alpha]_D^{20} = +12{,}48$.

Lösungsmittel: Toluol. s = 0,1616 g; S = 5,4622 g; p = 2,87 Proz.; l = 1 dm; $\alpha_D^{20} = +0{,}28^0$; $d_4^{20} = 0{,}8687$; $[\alpha]_D^{20} = +11{,}23$.

Molekulargewichtsbestimmungen des Methylesters. M = 316,3.

Ebullioskopische Methode.

Lösungsmittel: absoluter Alkohol. C = 11,7.

Lösungsmittel	Substanz	Siedepunktserhöhung	Gefundenes Molekulargewicht
12,510 g	0,2610 g	0,078°	312,9
12,510	0,4139	0,123	314,7

Kryoskopische Methode.

Lösungsmittel: Benzol. C = 50.

Lösungsmittel	Substanz	Gefrierpunktserniedrigung	Gefundenes Molekulargewicht
6,8360 g	0,2913 g	0,680°	312,9
6,8365	0,3900	0,900	316,9

Chlorid der Pinabietinsäure. 5 g bei 100° getrockneter Säure und 3,45 g Phosphorpentachlorid (1 Mol.) wurden in einem mit Calciumchloridrohr versehenen Kolben miteinander gemischt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trat eine gleichmäßige Reaktion unter Erwärmen

Digitized by Google

ein. Nachher wurde das entstandene Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert. Das zurückgebliebene Chlorid war eine dicke, klebrige Masse, die man auf keine Weise reinigen konnte, weil es schon bei der Vakuumdestillation sich unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff zersetzte.

Das *Amid* konnte auch nur amorph erhalten werden.

Einwirkung von Alkalien und Säuren auf die Pinabietinsäure.

1. 2 g Säure wurden in eine Lösung von 30 g Kaliumhydroxyd in 90 ccm Wasser eingetragen, das Gemisch einige Stunden gekocht und dann mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht. Die ausgefällte Säure wurde einigemal aus Alkohol umkrystallisiert, wonach sie bei 170—175° schmolz. Die Säure war also beim Kochen nicht verändert worden.

2. 25 g Säure wurden mit 12 g Kaliumhydroxyd in einem geräumigen Silbertiegel geschmolzen. Die Masse wurde 1 Stunde lang in geschmolzenem Zustand gehalten, nach Erkalten in Wasser gelöst und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei ein deutlicher Geruch nach Fettsäuren, der am meisten an den der Buttersäure erinnerte, zu erkennen war. Nach Umkrystallisieren zeigte der Schmelzpunkt, daß sich die Säure nicht verändert hatte.

3. Die Säure wurde 1 Stunde in einer Lösung, welche gleichgroße Mengen Schwefelsäure und Wasser enthielt, gekocht. Das Resultat war negativ; eine Veränderung konnte nicht wahrgenommen werden.

Die obenerwähnten Versuche beweisen die große Beständigkeit der Pinabietinsäure gegen Alkalien und Säuren. In gleicher Weise verhalten sich nach mehreren Autoren auch andere Harzsäuren.[1])

Addition von Bromwasserstoff an Pinabietinsäure.

12 g Säure wurden in 190 g Eisessig gelöst und die Lösung mit überschüssigem, bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig versetzt. Beim Stehen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur veränderte sich die Farbe der Lösung

[1]) Vgl. Levy, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3659 (1907); Vesterberg, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2173 (1886).

Digitized by Google

bald in braungelb, und nach ein paar Tagen schieden sich auf dem Boden und an den Wänden reichlich Krystallgruppen von feinen Nadeln aus. Als die Menge derselben nicht mehr zunahm, wurden die abgeschiedenen Krystalle abfiltriert und sorgfältig mit Eisessig, Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Der schneeweiße Körper schmolz bei 188—192° unter Zersetzung. Er war in allen organischen Lösungsmitteln, wie in Eisessig, Alkohol, Äther und Benzol schwer löslich.

0,1136 g gaben 0,0904 AgBr.
0,0460 g „ 0,0375 AgBr.

	Ber. für $C_{20}H_{32}Br_2O_2$	Gef.	
Br	34,44	33,86	34,69

Nach der Analyse ist die Verbindung also *Dihydrobrompinabietinsäure*, so daß die Säure 2 Mol. Bromwasserstoff aufgenommen hatte.

Versuch, Bromwasserstoff aus Dihydrobrompinabietinsäure abzuspalten.

Dihydrobrompinabietinsäure wurde mit Sodalösung erwärmt. Die Säure löste sich dabei, und eine klebrige, nach dem Erkalten erstarrende Masse wurde gleichzeitig aus der Lösung abgeschieden. Daß kein Lacton entstanden war, geht daraus hervor, daß, beim Schütteln mit Äther, dieser nichts aus der Lösung aufnahm. Die feste Masse auf der Lösung wurde gesammelt und in Wasser gelöst, in welchem sie ziemlich leicht löslich war. Als die Wasserlösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wurde, fiel eine flockige, weiße Säure aus. Alle Versuche, sie aus Alkohol umzukrystallisieren, versagten. Aus Alkohollösung wurde immer ein klebriger Körper ausgeschieden. Dieser war gegen Kaliumpermanganat ungesättigt und wahrscheinlich eine Mischung von mehreren ungesättigten Säuren, die durch Abspaltung von Bromwasserstoff entstanden waren.

Addition von Jodwasserstoff an Pinabietinsäure.

3,5 g Pinabietinsäure wurden in 35 g Eisessig gelöst und die Lösung mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) versetzt. Nach Schütteln und Erwärmen der Lösung erstarrten die zuerst entstandenen Öltropfen zu einem sandartigen, weißen Körper, der abfiltriert und

Digitized by Google

mit Eisessig, Alkohol und Äther gewaschen wurde. Der Körper, welcher schwer löslich in allen organischen Lösungsmitteln ist, schmolz bei 191—193° unter gleichzeitiger Zersetzung.

0,1572 g gaben 0,0780 AgJ.
0,0440 g „ 0,0213 AgJ.

	Ber. für $C_{20}H_{31}JO_2$	Gef.	
J	29,50	26,82	26,61

Trotz der niedrigen Jodwerte, die vielleicht auf Unreinheit des Körpers zurückzuführen sind, ist die Verbindung wahrscheinlich *Hydrojodpinabietinsäure*. Die Reinigung der Säure durch Umkrystallisieren aus Eisessig gelang nicht, weil die Verbindung durch Kochen mit Eisessig ihren Jodwasserstoff abspaltet und in kalter Essigsäure unlöslich ist. Gegen Kaliumpermanganat war die Verbindung gesättigt.

Chlorwasserstoff konnte an die Pinabietinsäure nicht addiert werden. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die absolute Ätherlösung der Säure blieb diese unverändert. Es entstand nur eine kleine Menge von einem chlorhaltigen, klebrigen Körper, der nicht krystallinisch erhalten werden konnte.

Verhalten der Pinabietinsäure gegen Brom.

1,0306 g Pinabietinsäure wurden in 15 g Schwefelkohlenstoff gelöst und in die mit Eis-Kochsalzmischung gekühlte Lösung Brom in Schwefelkohlenstoff zugetröpfelt. 1 ccm dieser Lösung enthielt 0,334 g Brom. Anfangs verschwand die Farbe des Broms sofort ohne erkennbare Bromwasserstoffentwicklung. Allmählich konnte man jedoch das Entstehen von Bromwasserstoff beobachten, und nach Zusatz von 1,5 ccm Bromlösung blieb die Farbe des Broms bestehen. Hierbei waren 0,501 g Brom verbraucht worden; die einer Doppelbindung entsprechende Menge ist 0,529 g. Die Lösung ließ man eine längere Zeit bei 0° stehen, wobei allmählich ein weißer, aus glänzenden Nadeln bestehender Niederschlag

Digitized by Google

entstand. Dieser wurde abfiltriert, zur Entfernung des reichlich entstandenen öligen Körpers mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und auf einem Tonteller getrocknet. Das Produkt schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 107—110° unter Zersetzung. An der Luft färbte sich die Substanz in kurzer Zeit dunkel.

0,1860 g gaben 0,1500 AgBr.

	Ber. für $C_{20}H_{30}Br_2O_2$	Gef.
Br	34,59	34,32

Viele Forscher haben schon früher Brom an die Harzsäuren anzulagern versucht. Vesterberg beobachtete, daß bei Einwirkung von Brom auf Dextropimarsäure in Schwefelkohlenstoff reichlich Bromwasserstoff sich entwickelte und daß das Reaktionsprodukt eine klebrige Masse war, welche nach der Analyse 40,7 Proz. Brom enthielt. Nach einer Behauptung von Endemann[1]) nimmt die Abietinsäure in Chloroformlösung 1,8 At. Brom auf und spaltet dabei seine Carboxylgruppe ab. „Die inaktive Pimarsäure" von Henry addierte 2 At. Brom; ein krystallinisches Produkt zu isolieren gelang aber Henry nicht.

Jodzahl der Pinabietinsäure.

Die Jodzahl der Pinabietinsäure wurde nach der Methode von Hübl bestimmt. Die Bestimmung wird, wie bekannt, so[2]) ausgeführt, daß man die Chloroformlösung der Substanz mit Hüblscher Jodlösung eine bestimmte Zeit stehen läßt, und dann Jodkaliumlösung mit Wasser hinzufügt. Der Jodüberschuß wird schließlich mit Thiosulfatlösung titriert. Die verbrauchte Jodmenge, in Prozenten der angewandten Substanz ausgedrückt, ist die sogenannte Jodzahl. Die Methode beruht auf Addition des Jodchlorids an ungesättigte Verbindungen.

[1]) Zentralbl. 1908, I, 1861.

[2]) Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organ. Verbindungen. Berlin 1909, S. 952.

Digitized by Google

1. Angewendet wurden 0,3620 g Pinabietinsäure und 50 ccm Jodlösung, was nach der Bestimmung 75 ccm Thiosulfatlösung entsprach. Die Reaktionszeit war 1 Stunde. Zurücktitrierung erforderte 48 ccm Thiosulfatlösung, so daß die verbrauchte Jodmenge 27 ccm Thiosulfatlösung äquivalent war. Wenn 1 ccm dieser Lösung 0,0125 g Jod entspricht, ist die Jodzahl 98,2.

2. Die Substanzmengen waren dieselben wie im vorigen Versuche. Nur die Reaktionszeit war 3 Stunden. Zum Zurücktitrieren wurden 45 ccm Thiosulfatlösung verbraucht. Jodzahl 103,6.

3. Angewendet wurden 0,3711 g Säure und 50 ccm Jodlösung. Die Reaktionszeit war 20 Stunden. Zum Zurücktitrieren wurden 31 ccm Thiosulfatlösung verbraucht. Jodzahl 148,2.

4. Angewendet 0,4152 g Säure und 60 ccm Jodlösung. Reaktionszeit 30 Stunden. Zum Zurücktitrieren wurden 37 ccm Thiosulfatlösung verbraucht. Jodzahl 158,4.

Berechnete Jodzahl:

für $C_{20}H_{30}O_2$, $2\overline{|}$ 168 — für $C_{20}H_{30}O_2$, $\overline{|}$ 84

Hydrierung der Pinabietinsäure.

Mit Natrium in amylalkoholischer Lösung. 5 g Säure wurden in 50 g Amylalkohol gelöst und in die Lösung metallisches Natrium im Verlauf von 2 Stunden allmählich eingetragen. Nach Zugabe von 6 g Natrium wurde die siedende Lösung in Wasser gegossen und dann mit Schwefelsäure angesäuert, wobei eine weiße Säure ausfiel. Diese wurde aus Alkohol krystallisiert. Sie zeigte den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften der ursprünglichen Säure. Hydrierung hatte also nicht stattgefunden.

Mit Zink und Essigsäure. 3 g Säure wurden in 40 g Eisessig gelöst. In die heiße Lösung fügte man im Verlauf von 5 Stunden Zinkstaub zu. Die Säure hydrierte sich nicht.

Mit Wasserstoff bei Anwesenheit von Platinschwarz nach Fokin-Willstätter. Das Platinschwarz wurde nach Löw-Willstätter[1]) auf folgende Weise dargestellt. 1 g Platinchlorid wurde in 1 ccm Wasser ge-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1472 (1912).

Digitized by Google

löst, der Lösung 1,4 ccm 40prozentiger Formaldehyd zugesetzt und das Platin mit einer Lösung von 1 g NaOH in 1 ccm Wasser ausgefällt. Die alkalische Lösung wurde eine Viertelstunde lang bei 50° gehalten, wonach das Platinschwarz zuerst durch Dekantieren und dann schnell auf dem Saugfilter gewaschen wurde, bis die Chlorreaktion verschwunden war und das Platin kolloidal durchzugehen anfing. Zuletzt wurde das Platinschwarz im Vakuumexsiccator getrocknet.

3 g Pinabietinsäure wurden in 40 g Eisessig gelöst, der Lösung 0,5 g Platinschwarz zugesetzt und dann Wasserstoff, der mit Kaliumpermanganatlösung und Schwefelsäure gereinigt worden war, 15 Stunden unter Turbinieren eingeleitet. Das Platin wurde abfiltriert, die Säure mit Wasser ausgefällt und zweimal aus Eisessig krystallisiert. Kleine quadratische Nadeln vom Schmelzp. 170—175°. Die Säure war gegen Kaliumpermanganat in alkoholischer Sodalösung gesättigt und in Eisessig schwerer löslich als die ursprüngliche Säure.

0,1596 g gaben 0,4602 CO_2 und 0,1450 H_2O.
0,1594 g „ 0,4610 CO_2 „ 0,1470 H_2O.

Ber. für	$C_{20}H_{32}O_2$	$C_{20}H_{34}O_2$	Gef.	
C	78,88	78,36	78,64	78,88
H	10,60	11,19	10,17	10,32

Die entstandene Säure ist also *Dihydropinabietinsäure.* Die entsprechende Verbindung von Johansson schmilzt bei 173—178°.

Der Versuch, Dihydrosäure in abs. Ätherlösung auf dieselbe Weise wie oben weiter zu hydrieren, gelang nicht. Nach 10stündigem Einleiten des Wasserstoffs erhielt man die Säure unverändert zurück. Sie ist also, wie schon aus ihrem Verhalten gegen Permanganat hervorgeht, gesättigt und kann nicht mehr Wasserstoff aufnehmen.

Mit Natriumamalgam aus Dihydrobrompinabietinsäure.[1]) 1 g Dihydrodibromverbindung wurde in 200 ccm Wasser gebracht

[1]) Siehe Fittig, diese Annalen **195**, 117 (1879); **200**, 48 (1880).

Digitized by Google

und unter Turbinieren nach und nach 50 g, ungefähr das Sechsfache der berechneten Menge, 1,25-prozentiges Natriumamalgam eingetragen. Die Lösung wurde durch Zutropfen von verdünnter Schwefelsäure möglichst neutral gehalten, um der halogenabspaltenden Einwirkung der starken Natronlauge zu entgehen. Nachdem die ganze Amalgammenge verbraucht worden war, wurde die Lösung filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht, die abgeschiedene, filtrierte Säure mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst. Nach dem Abdestillieren des Alkohols blieb eine klebrige Masse zurück, die auf keine Weise zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Sie war gegen Permanganat ungesättigt. Ob die Säure doch zum Teil hydriert war, kann man auf Grund des Versuches nicht sagen.

Destillation der Pinabietinsäure mit Schwefel.

15 g Pinabietinsäure wurden mit 7,5 g gepulvertem Schwefel zusammengemischt und die Mischung im Ölbade erhitzt, wobei bei 180° eine kräftige Reaktion und Entwicklung sehr übelriechender Gase einsetzte. Die Temperatur wurde während der Reaktion bei 180—200° gehalten, worauf sie bis 250° erhöht und der Kolbeninhalt im Vakuum destilliert wurde. Unter 20 mm Druck ging zwischen 230—260° ein gelbes, krystallinisch erstarrendes Öl über. Bei fortgesetzter Destillation stieg die Temperatur allmählich, und der übergegangene Teil wurde immer dunkler, ohne nunmehr zu krystallisieren. Die Destillation wurde darum unterbrochen. Die Krystallmasse, 4,7 g, wurde in Äther gelöst und die Lösung mit verdünnter Natronlauge zur Entfernung der sauren Bestandteile geschüttelt. Der Ätherextrakt wurde mit einer kleinen Alkoholmenge gekocht, wobei nur ein wenig zähes Öl unlöslich blieb. Die alkoholische Lösung erstarrte beim Erkalten zu einer aus glänzenden Blättern bestehenden Krystallmasse. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmolz das Produkt konstant bei 98,5°.

0,0736 g gaben 0,2490 CO_2 und 0,0495 H_2O.
0,1241 g „ 0,4200 CO_2 „ 0,0860 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{18}$	Gef.	
C	92,25	92,27	92,30
H	7,75	7,53	7,75

Digitized by Google

Der entstandene Kohlenwasserstoff war also *Reten*, dessen Schmelzpunkt 98,5° ist. Das Pikrat, welches sehr leicht entstand, schmolz bei 124—125°. Der Schmelzpunkt des Retenpikrats ist nach Ekstrand 123—124°.

Um Sicherheit zu gewinnen, daß Reten vorlag, wurde das Produkt in Eisessiglösung mit Chromsäure oxydiert.[1]) Es entstand dabei das in schönen roten Nadeln krystallisierende *Retenchinon* vom Schmelzp. 198°.

Reten war das einzige beim Erhitzen der Pinabietinsäure mit Schwefel entstandene Produkt, das man isolieren konnte.

Hier sei auch *das Erhitzen der Pinabietinsäure mit entwässertem Kupfersulfat* erwähnt. 10 g der Säure und 15 g entwässertes Kupfersulfat wurden zusammengemischt und in einem Kolben erhitzt. Bei 175° begann eine heftige Entwicklung von Schwefeldioxyd, wobei gleichzeitig Wasser entstand. Die Temperatur wurde allmählich auf 225° erhöht. Nach zweistündigem Erhitzen wurde das Reaktionsprodukt mit Äther extrahiert und das nach dem Abtreiben des Äthers zurückgebliebene braune, dicke Öl unter gewöhnlichem Druck destilliert, wobei der größte Teil zwischen 250—360° überging. Der Rückstand war eine braune, feste Masse, aus welcher Reten nicht erhalten wurde. Über Natrium umdestilliert, siedete das Öl zwischen 275—343° und war also aus mehreren Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt.

0,0702 g gaben 0,2300 CO_2 und 0,0684 H_2O.

Gef.:	C	89,35
	H	10,90

Das Öl wurde nicht weiter untersucht.

Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Pinabietinsäure.

Mit Chromsäuregemisch. In eine Lösung von 90 ccm Wasser, 25 g konz. Schwefelsäure und 20 g Kaliumbichromat wurden 10 g Pinabietinsäure eingetragen, und das Gemisch unter Rückfluß auf siedendem Wasserbade gehalten, bis die Farbe der Lösung in Grün übergegangen war. Die bei der Wasserdampfdestillation übergegangene, klare Lösung wurde mit $BaCO_3$ neutralisiert und auf ein kleines Volumen eingedampft. Da keine Krystalli-

[1]) Bamberger u. Hooker, diese Annalen **229**, 118 (1885).

Digitized by Google

sation eintrat, setzte man Silbernitrat zu, wobei ein weißer Niederschlag entstand, der sich beim Erhitzen der Lösung löste und nach Erkalten in Nadeln krystallisierte.

0,1300 g gaben 0,0840 Ag.

	Ber. für $C_2H_3O_2Ag$	Gef.
Ag	64,64	64,62

Das Salz war also *Silberacetat.*

Aus der in dem Kolben zurückgebliebenen Masse gelang es nicht, ein einheitliches Oxydationsprodukt zu isolieren. Die Essigsäure war also das einzige isolierte Produkt der Chromsäureoxydation.

Auf die Pinabietinsäure in Eisessiglösung wirkte Chromsäureanhydrid sehr energisch, das Molekül wahrscheinlich vollständig zerstörend. Oxydationsprodukte konnten nicht isoliert werden.

Mit Kaliumpermanganat. Von den etwa zwanzigmal auf verschiedene Weise ausgeführten Oxydationen seien hier nur einige erwähnt, weil sie zu keinen nennenswerten Resultaten führten.

10 g Pinabietinsäure wurden in 300 ccm Wasser mit einer berechneten Menge Natriumhydroxydlösung neutralisiert. Bei Zimmertemperatur wurde in die Lösung unter fleißigem Rühren 2 proz. $KMnO_4$-Lösung so lange zugetröpfelt, bis die rote Farbe nach mehreren Stunden bestehen blieb. Der Braunstein wurde filtriert und in die Lösung Kohlendioxyd eingeleitet, wobei eine kleine Menge unveränderter Säure ausgefällt wurde. Nach Eindampfen der Lösung auf ein kleines Volumen und Ansäuern mit Schwefelsäure wurde eine gelbe Harzmasse abgeschieden, und ein deutlicher Geruch nach niederen Fettsäuren war gleichzeitig zu erkennen. Nach mehrfachem Ausschütteln mit Äther und Verdampfen des Äthers unterwarf man den Rückstand zur Entfernung der Fettsäuren der Wasserdampfdestillation. Die übergegangene saure Wasserlösung wurde mit Soda neutralisiert, die nach Eindampfen der Lösung auf dem Wasser-

Digitized by Google

bade zurückgebliebene Salzmasse mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei wieder der starke Geruch nach Fettsäuren sich erkennen ließ, und dann mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der Ätherlösung mit wasserfreiem Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers blieb eine etwas gelbliche Flüssigkeit zurück, die unter gewöhnlichem Druck destilliert wurde. Bei 140° siedeten einige Tropfen nach Propionsäure riechender Fettsäure, die man wegen der geringen Ausbeute nicht analysieren konnte, und bei 153—154° 0,2 g einer farblosen, nach Buttersäure riechenden Flüssigkeit. Die Analyse von dieser Fraktion ergab die Zahlen:

0,1480 g gaben 0,2945 CO_2 und 0,1195 H_2O.

	Ber. für $C_4H_8O_2$	Gef.
C	54,51	54,27
H	9,16	9,16

Beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat wurde das Silbersalz ausgefällt. Analyse:

0,1090 g gaben 0,0605 Ag.

	Ber. für $C_4H_7O_2Ag$	Gef.
Ag	55,34	55,51

Die Säure war also *Isobuttersäure.*

Die bei der Oxydation entstandene, von Fettsäuren befreite Harzmasse, die auf keine Weise krystallisiert werden konnte, wurde mit Wasser gekocht. In diesem löste sich ein Teil der Harze. Nach Verdunsten des Wassers blieb eine gelbe, klebrige Masse zurück, aus welcher mit Aceton keine feste Säure isoliert werden konnte, weil die ganze Masse sich leicht darin löste.[1]) Die Harzmasse wurde in einer kleinen Alkoholmenge gelöst und die Lösung mit Ammoniak versetzt, wobei nadelförmige Krystalle, die im überschüssigen Ammoniak

[1]) Levy hat aus einem gleichen harzigen Oxydationsprodukt mit Aceton *Tetrahydroxyabietinsäure* isoliert. Die Säure bleibt in Aceton als weißes Pulver ungelöst. Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4805 (1909).

Digitized by Google

löslich waren, abgeschieden wurden. Danach war die Substanz ein saures Ammoniumsalz. Leider reichte die erhaltene Menge zu einer Analyse nicht aus. Zur Mutterlauge wurde Silbernitrat zugesetzt, wobei ein weißes Silbersalz ausgefällt wurde.

Es enthielt 41,3 Proz. Silber, 30,7 Proz. C und 3,6 Proz. H, war aber nicht einheitlich und gab bei der Zersetzung nicht krystallisierende Säuren in Form eines gelblichen Harzes.

In einem anderen Oxydationsversuche wurden 10 g Säure in 5 proz. $KMnO_4$-Lösung gekocht. Im ganzen brauchte man 50 g Kaliumpermanganat. Nach der Oxydation wurde gleich wie oben verfahren. Der wasserlösliche Teil des harzigen Oxydationsprodukts wurde in Äther gelöst, in die Lösung trockenes Ammoniak eingeleitet, wobei 4,4 g weißes, amorphes Ammoniumsalz ausfielen, und dieses in Silbersalz verwandelt. Aus dem Silbersalz versuchte man mit Äthyljodid einen Ester darzustellen. Es entstand dabei eine zähe, braungelbe Masse, die sich bei der Vakuumdestillation zersetzte.

Bei Oxydation mit gepulvertem Kaliumpermanganat in Acetonlösung erhielt man ähnliche harzige Oxydationsprodukte wie in Wasserlösung.

Mit Ozon. Es wurden 2 g feingepulverter Pinabietinsäure in Wasser suspendiert, und in die Lösung Ozon 6 Stunden eingeleitet. Die unveränderte Säure wurde abfiltriert und die Wasserlösung auf dem Wasserbade eingedampft. Es blieben 0,2 g einer zähen Masse zurück, die sich leicht in Sodalösung löste und sonst gleich mit dem bei der Permanganatoxydation entstandenen wasserlöslichen Teil war.

2 g der Pinabietinsäure wurden in 40 ccm Chloroform gelöst und in die Lösung ein Ozonstrom eingeleitet. Aus der gelb gefärbten Lösung wurde das Chloroform im Vakuum abgedunstet und der Rückstand, eine zähe Masse, mit Wasser gekocht. Der Geruch der Wasserlösung war sehr angenehm und erinnerte an Menthol. Ungelöst im Wasser blieb eine

Digitized by Google

gelbe, harzige Masse. Der wasserlösliche Teil war dem Oxydationsprodukt im vorigen Versuch ähnlich.

Mit Salpetersäure. 10 g der Pinabietinsäure wurden 24 Stunden lang mit 50 ccm Salpetersäure (sp. Gew. 1,18) am Rückflußkühler gekocht. Die anfangs auf der Lösung geschmolzene Pinabietinsäure verwandelte sich allmählich in eine gelbe Harzmasse. Als die Entwicklung der roten Dämpfe beendet war, wurde die Lösung gekühlt, 50 ccm Salpetersäure (1,4) zugefügt und das Kochen 24 Stunden fortgesetzt. Das gelbe Harz auf der Lösung verschwand allmählich und schließlich entstand eine klare, gelbe Lösung. Um sicher zu sein, daß die Oxydation beendet war, wurden noch 25 ccm Salpetersäure (1,52) zugefügt und das Kochen noch 24 Stunden fortgesetzt. Dann wurden durch die Lösung Wasserdämpfe geleitet und die übergegangene klare Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Äthers blieb nur eine minimale Menge einer gelben, zähen Masse zurück.

Aus der in dem Kolben zurückgebliebenen Salpetersäurelösung wurde nach Erkalten ein gelber, stickstoffhaltiger Körper[1]), welcher nicht krystallisierbar war, abgeschieden. Nach dem Filtrieren wurde die klare Lösung unter häufigem Zusatz von kleinen Mengen Wasser eingedampft. Zu dem zähen Rückstand fügte man Wasser hinzu, und ließ die Lösung einige Zeit stehen. Feste Substanz wurde nicht abgeschieden. *Hexahydrophthalsäure*, die Levy aus der Abietinsäure durch die gleiche Oxydation erhalten hatte, entstand also aus der Pinabietinsäure nicht. Aus der gelben, zähen Masse, die bei der Salpetersäureoxydation entstand, konnte man kein festes Produkt isolieren.

[1]) Einmal wurde in einer Oxydation auch eine kleinere Menge krystallinische, chinonartige Substanz vom Schmelzp. 218° erhalten. Die Substanz, welche schön gelb war, konnte in wiederholten Versuchen nicht mehr erhalten werden, so daß ihre Entstehung vielleicht auf kleinere Verunreinigungen in der Pinabietinsäure zurückzuführen ist.

Digitized by Google

Nitrierung der Pinabietinsäure.

Als man Pinabietinsäure allmählich in mit Eis-Kochsalzmischung gekühlte rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) eintrug, löste sich die Säure ohne Entstehung von roten Dämpfen auf. Nach einiger Zeit wurde aus der Lösung ein aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag abgeschieden. Dieser wurde durch Glaswolle abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus Alkohol, in welchem er merklich schwer löslicher als die ursprüngliche Säure war, umkrystallisiert. Die Substanz bildete dabei kleine Prismen, die bei 160—165° schmolzen. Im Tageslicht färbte sich das anfangs ganz weiße Produkt schnell rötlich, schließlich schmutziggrün. In direktem Sonnenlicht verläuft die Farbenveränderung in einigen Sekunden.

0,1327 g gaben 0,3006 CO_2 und 0,0863 H_2O.
0,1330 g „ 8,65 ccm Stickgas bei 20,5° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{28}(NO_2)_2O_2$	Gef.	
C	61,18	61,78	—
H	7,20	7,28	—
N	7,14	—	7,38

0,6338 g neutralisierten 12,90 ccm 0,1250 normale NaOH. Ber. 12,86 ccm.

Johansson[1]) hat schon früher aus seiner Abietinsäure eine Dinitroverbindung erhalten, die nach mehrmaliger Krystallisation aus Aceton bei 178—184° schmolz und sonst in ihren Eigenschaften ganz ähnlich mit der aus Pinabietinsäure erhaltenen Nitroverbindung war. Als letztere aus Aceton umkrystallisiert wurde, erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 190—193°, wo er trotz wiederholter Umkrystallisationen stehen blieb. Der niedrige Schmelzpunkt der aus Alkohol krystallisierten Substanz ist wahrscheinlich auf Esterbildung zurückzuführen. Die Analyse der bei 190—193° schmelzenden Substanz ergab folgendes:

0,1952 g gaben 0,4380 CO_2 und 0,1260 H_2O.
0,1680 g „ 10,15 ccm Stickgas bei 19° und 760 mm Druck.

[1]) Arkiv för Kemi, Min. och Geol. Nr. 19, 15 (1917).

Digitized by Google

	Ber. für $C_{20}H_{28}(NO_2)_2O_2$	Gef.
C	61,18	61,20 —
H	7,20	7,23 —
N	7,14	— 6,91

Drehungsvermögen: s = 0,0560 g; S(Aceton) = 2,8794 g; p = 1,91 Proz; l = 0,25 dm; $\alpha_D^{22} = +0{,}17^0$; $d_4^{20} = 0{,}8128$; $[\alpha]_D^{22} = +43{,}89$.

Johansson teilt für seine Dinitroverbindung $[\alpha]_D^{22} = +44{,}25$ mit.

Meine Dinitrosäure entfärbt Kaliumpermanganat auch in Alkohol-Sodalösung sehr langsam.

Alle aus der Dinitrosäure dargestellten Salze waren krystallinisch.

Ammoniumsalz. Als die alkoholische Lösung der Säure mit Ammoniak versetzt wurde, krystallisierte beim Verdunsten der Lösung das Ammonsalz in schönen, platten Nadeln.

Natriumsalz. Die alkoholische Lösung der Säure wurde mit NaOH-Lösung neutralisiert. Beim Verdunsten krystallisierte das Natriumsalz in schönen, platten, sehr lichtempfindlichen Nadeln, die leicht löslich in warmem Alkohol schwer löslich in Äther und unlöslich in Wasser sind.

Calcium- und *Bariumsalz*, auf gleiche Weise wie das vorige erhalten, sind ebenfalls krystallinisch.

Das *Silbersalz* fiel aus ammoniakalischer Lösung der Säure mit Silbernitrat aus und bildete kleine Nadeln. Es löst sich etwas in Alkohol und färbt sich im Sonnenlicht sehr bald dunkel.

0,2932 g gaben 0,0625 Ag.

	Ber. für $C_{20}H_{27}(NO_2)_2O_2Ag$	Gef.
Ag	21,61	21,32

Im Gegensatz zu der Pinabietinsäure wird die Dinitrosäure esterifiziert, wenn trockenes Chlorwasserstoffgas in ihre siedende, absolut alkoholische Lösung während mehrerer Stunden eingeleitet wird, verhält sich also wie die Dinitroverbindung von Johansson. Auch sonst sind die Ester ganz gleich: gegen Licht sehr beständig und schwer verseifbar.

Digitized by Google

Der *Methylester* wurde sowohl durch Kochen der Säure in absolutem Methylalkohol und Einleiten von Chlorwasserstoffgas als auch mit Dimethylsulfat aus dem Natriumsalz der Säure in Alkohollösung erhalten. Der Schmelzpunkt nach mehrmaliger Umkrystallisation aus Alkohol war 180—183°.

Der *Äthylester* wurde aus dem Silbersalz der Säure mit Äthyljodid dargestellt. Die Reaktion trat erst auf dem Wasserbade ein. Der Ester wurde in Äther aufgenommen, die Ätherlösung von entstandenem Silberjodid getrennt und der Äther abgedunstet. Die zurückgebliebene krystallinische Masse wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Glänzende Nadeln vom Schmelzp. 160 bis 162°. Johansson teilt 156—158° mit.

0,1358 g gaben 0,3120 CO_2 und 0,0899 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{32}(NO_2)_2O_2$	Gef.
C	62,82	62,66
H	7,67	7,41

Drehungsvermögen: s = 0,1842 g; S (Aceton) = 5,3971 g; p = 3,30 Proz.; l = 0,5 dm; $\alpha_D^{23} = +0,56°$; $d_4^{20} = 0,8100$; $[\alpha]_D^{8} = +42,03$.

Reduktion der Dinitrosäure.

Weil die Reduktion mit Zinn und Salzsäure nicht gelang, wurde als Lösungsmittel Eisessig benutzt. 0,5 g der Dinitrosäure wurden in salzsäurehaltigem Eisessig gelöst. In die heiße Lösung wurde nach und nach Zinn eingetragen. Die anfangs farblose Lösung färbte sich bald rot und schließlich gelb. Nach Fällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff wurde das Filtrat durch Kochen eingeengt, wobei eine aus Nadeln bestehende Krystallmasse, 0,3 g, zurückblieb. Die Reinigung des erhaltenen Produkts war sehr schwer, weil die Alkohol- und Wasserlösung desselben schnell braun wurde und die Umkrystallisation darum nicht gelang. Der Schmelzpunkt war etwa 280°.

0,1112 g gaben 0,0771 AgCl.

0,1290 g „ 7,60 ccm Stickgas bei 20° und 756 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{20}H_{28}(NH_2.HCl)_2O_2$	Gef.
Cl	17,50	17,15 —
N	6,92	— 6,67

Die beiden Nitrogruppen waren also zu Aminogruppen reduziert. Wegen der Unreinheit des Produkts konnte man auch keine guten Analysenresultate erwarten.

Sulfonierung der Pinabietinsäure.

10 g der Pinabietinsäure wurden in kleinen Mengen in eine Lösung von 25 ccm konzentrierter und 25 ccm rauchender Schwefelsäure eingetragen. Die Lösung wurde zuerst rot, dann allmählich dunkler und dunkler. Der Geruch nach Schwefeldioxyd war gleichzeitig deutlich zu erkennen. Nach längerem Stehen wurde die Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und dann nach Erkalten in Wasser gegossen. Hierbei schied sich eine dunkle, harzige Masse aus, die entfernt wurde. Die klare Lösung fluorescierte stark: in durchfallendem Lichte dunkelgelb, in auffallendem Lichte grün. Die Lösung wurde mit $BaCO_3$ neutralisiert, filtriert, auf dem Wasserbade eingeengt und mit Alkohol ausgefällt. Hierbei schied sich etwas amorphes Bariumsalz, das aus Wasser nicht krystallisiert werden konnte, aus. Die Ausbeute war nur 0,3 g.

0,2250 g gaben 1,1962 $BaSO_4$.

Gef.: Ba 31,28

Berechnet für Monosulfonsäure 26,6, für Disulfonsäure 30,9 und für Trisulfonsäure 33,7. Es ist aber zweifelhaft, ob das Produkt überhaupt eine Sulfonsäure der Pinabietinsäure ist. Die Schwefelsäure wirkt in jedem Falle hauptsächlich harzbildend.

2. Der Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{28}$.

Wie in dem theoretischen Teil erwähnt ist, zersetzt sich das Chlorid der Pinabietinsäure bei der Destillation im Vakuum unter Austritt von HCl und CO und Bildung eines Kohlenwasserstoffs $C_{19}H_{28}$.

Digitized by Google

5 g trockener Pinabietinsäure und 3,45 g Phosphorpentachlorid wurden in einem mit Calciumchloridrohr versehenen Destillationskolben zusammengemischt. Als die Reaktion beendet war, wurde das entstandene Phosphoroxychlorid im Vakuum auf dem Wasserbade abdestilliert. Bei allmählicher Erhöhung der Temperatur begann die Entwicklung von Chlorwasserstoff, und schließlich ging eine stark blau fluorescierende Flüssigkeit, 4 g, über. Diese wurde einer fraktionierten Destillation im Vakuum, schließlich über Natrium, unterworfen. Unter 10 mm Druck ging bei 191—194° ein ganz farbloser, nicht fluorescierender Kohlenwasserstoff über: $d_4^{20} = 0{,}9734$.

0,2081 g gaben 0,6807 CO_2 und 0,2031 H_2O.
0,1392 g „ 0,4543 CO_2 „ 0,1348 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{28}$	Gef.	
C	88,98	89,21	89,01
H	11,02	10,92	10,84

Der Kohlenwasserstoff löst sich leicht in Äther und Benzol, schwer in Alkohol. Mit Pikrinsäure bildet er in Alkohollösung kein Pikrat.

Wenn die Pinabietinsäure im Bombenrohre auf 260 bis 270° erhitzt wurde, erhielt man, nach Extrahieren des festen, braunen Röhreninhalts mit Äther und mehrmaligem Durchschütteln der Ätherlösung mit Sodalösung zur Entfernung der unveränderten Säure, eine gelbliche, dicke Flüssigkeit, die unter gew. Drucke bei 330—340° siedete. Nach mehrmaliger Destillation im Vakuum, schließlich über Natrium, konnte unter 10 mm Druck bei 191—193° ein farbloser Kohlenwasserstoff erhalten werden ($d_4^{20} = 0{,}9740$).

0,1145 g gaben 0,3740 CO_2 und 0,1119 H_2O.
0,1043 g „ 0,3396 CO_2 „ 0,1016 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{28}$	für $C_{19}H_{30}$	Gef.	
C	88,98	88,29	89,08	88,80
H	11,02	11,71	10,93	10,90

Die sowohl aus dem Säurechlorid als auch aus der Säure erhaltenen Kohlenwasserstoffe sind in ihren Eigenschaften ganz gleich und aus allem zu schließen identisch.

Digitized by Google

Daß die Entstehung des Kohlenwasserstoffs aus der Säure nach der Gleichung

$$C_{19}H_{29}.COOH = C_{19}H_{28} + CO + H_2O$$

verläuft, geht auch daraus hervor, daß beim Kochen der Säure bei gew. Druck am Rückflußkühler Wasser entsteht und ein mit blauer Flamme brennendes Gas entweicht. Auch die Abspaltung von Kohlendioxyd läßt sich beim Kochen erkennen. Der Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{28}$, *Pinabietin,* ist gegen Kaliumpermanganat vollständig gesättigt; auch beim Erwärmen bleibt die Farbe lange bestehen.

Einwirkung von Halogenen auf den Kohlenwasserstoff.

2 g Pinabietin wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst, und in die mit Eis–Kochsalzmischung gekühlte Lösung Brom zugetröpfelt. Die Farbe des ersten Tropfens blieb schon bestehen. Bei gew. Zimmertemperatur verschwand die Farbe allmählich unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Der Versuch beweist, daß der Kohlenwasserstoff nicht durch Addition Brom aufnimmt, sondern daß Substitution stattfindet. Eine feste Bromverbindung konnte man nicht erhalten, obwohl Brom in verschiedenen Mengen zugefügt und die Lösung in einigen Versuchen unter Rückfluß gekocht wurde.

4 g Pinabietin wurden in ein Probierrohr gebracht, worauf etwa 8 ccm Wasser zugesetzt wurden. Man fügte allmählich unter Umrühren Brom zu, wobei eine heftige Reaktion eintrat. Die Lösung wurde gleichzeitig stark erwärmt. Wenn keine Reaktion mehr zu erkennen war, beendete man den Zusatz von Brom. Der farblose Kohlenwasserstoff verwandelte sich in eine braune, zähe Masse, die schließlich auf den Boden sank und allmählich erstarrte. Die Ausbeute an diesem Körper betrug 6,6 g. Beim Kochen der Masse mit Alkohol löste sich ein Teil, und nach dem Erkalten wurde aus Alkohol eine weißgelbe, jedoch nicht krystallinische Substanz abgeschieden. Sie schmolz undeutlich zwischen 60—70°.

Digitized by Google

0,1212 g gaben 0,1537 AgBr.
0,1226 g „ 0,1568 AgBr.

Ber. für $C_{19}H_{25}Br_3$	für $C_{19}H_{24}Br_4$	Gef.	
Br 48,64	55,90	53,97	54,43

Die Analysen stimmen am besten mit der Formel $C_{19}H_{24}Br_4$ überein, jedoch kann man das Produkt auf Grund der Inkonstanz des Schmelzpunktes nicht für einheitlich halten.

In 4,06 g Pinabietin wurde ein trockener Chlorstrom eingeleitet. Der Kohlenwasserstoff erwärmte sich dabei stark und es entwich gleichzeitig reichlich Chlorwasserstoff. Das Gewicht des Kohlenwasserstoffs nahm beim Versuch um 1,56 g zu. Wenn man annimmt, daß drei Wasserstoffatome durch Chlor substituiert sind, ist die berechnete Gewichtszunahme 1,64 g. Aus dem Reaktionsprodukt, welches eine zähe Masse war, konnte man keinen festen Körper isolieren.

Sulfonierung des Kohlenwasserstoffs.

Der Kohlenwasserstoff wurde allmählich in konz. Schwefelsäure, welche sich dabei blutrot färbte, aufgelöst. Nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und nach Erkalten in Wasser gegossen. Die Wasserlösung wurde mit Äther extrahiert, die Ätherschicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen und der Äther verdampft. Der Rückstand stellte eine amorphe, dunkle Masse dar, die in Wasser leicht löslich war. Die Wasserlösung fluorescierte auf gleiche Weise wie die entsprechende Lösung der Pinabietinsäure. Zu der Lösung wurde Calciumchlorid zugesetzt, wobei ein amorpher Niederschlag ausfiel. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgendes:

0,0644 g gaben 0,0117 $CaSO_4$.
0,0859 g „ 0,0159 $CaSO_4$.

Ber. für $(C_{19}H_{27}SO_3)_2Ca$	für $C_{19}H_{26}(SO_3)_2Ca$	Gef.	
Ca 5,64	8,80	5,35	5,45

Digitized by Google

Das Produkt war also, der Analyse des Calciumsalzes gemäß, eine Monosulfonsäure. Die freie Säure konnte nicht rein erhalten werden.

Nitrierung des Kohlenwasserstoffs.

4 g Pinabietin wurden in 25 g mit einer Kältemischung gekühlter rauchender Salpetersäure (1,52) allmählich zugetröpfelt. Jeder Tropfen rief eine heftige Reaktion hervor, ohne jedoch rote Dämpfe zu entbinden. Als aller Kohlenwasserstoff in die Salpetersäure eingetragen war, wurde die Lösung noch eine halbe Stunde lang in Eiswasser gehalten und dann auf Eis gegossen. Es schied sich sogleich ein gelber, fester Körper ab, der nach dem Schmelzen der Eisstücke abfiltriert wurde. Ausbeute 5 g. Eine Krystallisation des erhaltenen Produkts gelang nicht. Aus allen zur Anwendung gebrachten Lösungsmitteln wurden immer nur harzige Produkte abgeschieden. Der Körper war wahrscheinlich ein Gemisch von mehreren Nitroverbindungen.

Einwirkung von Schwefel auf den Kohlenwasserstoff.

15 g Pinabietin und 1 g gepulverten Schwefels wurden zusammengemischt und langsam im Luftbade erhitzt. Nachdem sich der Schwefel im Öl aufgelöst hatte und eine Gasentwicklung (ca. 180°) eintrat, mäßigte man die Wärmezufuhr, da die Reaktion von selbst weiterging. Nach Aufhören der Gasentwicklung wurden weitere 5 g gepulverten Schwefels zu dem Öl gefügt, wobei die Gasentwicklung wieder auftrat. Der Geruch der während der Operation entstehenden Gase war höchst übel und merkaptanähnlich. Als die Reaktion beendet war, wurde der Kolbeninhalt im Vakuum destilliert, wobei unter 20 mm Druck ein krystallinisch erstarrendes Öl zwischen 220—250° überging. Die Ausbeute an krystallinischer Substanz betrug 3,0 g. Nach häufigem Umkrystallisieren aus Alhohol erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 98,5°.

Digitized by Google

Durch die Analyse erwies sich die Substanz als reines Reten.

0,1561 g gaben 0,5290 CO_2 und 0,1085 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{18}$	Gef.
C	92,25	92,18
H	7,75	7,78

Das Reten trat als einziges Dehydrogenisationsprodukt auf.

Oxydation des Kohlenwasserstoffs.

Mit Salpetersäure. 20 g Pinabietin wurden mit 100 ccm Salpetersäure (1,18) übergossen und unter Rückfluß 24 Stunden gekocht. Hierbei war der größte Teil des Kohlenwasserstoffs in der Salpetersäure aufgelöst worden, nur eine kleinere Menge eines rotgelben harzigen Öles schwamm noch auf der Flüssigkeit. Als die Entwicklung von roten Dämpfen nachließ, fügte man weitere 150 ccm Salpetersäure (1,4) zu, um alsdann mit dem Erhitzen fortzufahren. Durch die klare, hellgelbe Lösung wurde dann Wasserdampf geleitet. Beim Durchschütteln mit Äther nahm dieser aus der übergegangenen Wasserlösung nichts auf. Die im Kolben zurückgebliebene Salpetersäurelösung wurde auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen abgedampft, nachdem etwas Salzsäure zugefügt war. Auf dem gelbgefärbten, zähflüssigen Rückstand schied sich etwas einer festen Substanz aus. Diese wurde an der Saugpumpe von dem flüssigen Teil getrennt und dann auf einem porösen Tonteller ausgebreitet. Die Ausbeute war nur 0,2 g einer weißen Substanz, die sehr leicht löslich in Wasser war und erst dann in Nadelgruppen krystallisierte, wenn die Wasserlösung beinahe zur Trockne abgedampft war. Weil die Reinigung des Produktes durch Krystallisieren aus Wasser sehr schwer gelang, wurde es in Aceton gelöst und die Lösung mit Benzol versetzt, wobei eine Trübung eintrat. Nach mehrstündigem Stehen filtrierte man die ausgefallene Säure ab und wiederholte die Ausfällung noch zweimal. Der Schmelzpunkt war dann 216—218°.

Digitized by Google

Schon die Schwerlöslichkeit des Produkts in Benzol und Leichtlöslichkeit in Wasser wies auf eine Polycarbonsäure hin und die Analyse zeigte, daß *Trimellitsäure, 1,3,4-Benzoltricarbonsäure*, vorlag.

0,1475 g gaben 0,2791 CO_2 und 0,0417 H_2O.

	Ber. für $C_9H_6O_6$	Gef.
C	51,42	51,61
H	2,88	3,16

0,0751 g neutralisierten 10,43 ccm 0,1014-normale NaOH. Ber. 10,60 ccm.

Mit Braunstein und Schwefelsäure.[1]) 6 g Pinabietin wurden mit 110 g Braunstein und 300 ccm verdünnter Schwefelsäure (136 ccm Schwefelsäure und 164 ccm Wasser) 18 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Öl war dann verschwunden. Der Braunstein wurde abfiltriert, die saure Flüssigkeit mit Ammoniumsulfat bis zur Sättigung versetzt, mit Essigester mehrmals ausgeschüttelt, der Auszug erschöpfend mit Sodalösung ausgezogen, die alkalische Lösung ausgeäthert und dann mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert. Die mit Ammoniumsulfat gesättigte Lösung wurde mit Essigester erschöpfend extrahiert, das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Aceton aufgenommen, das Filtrat mit Benzol versetzt und das Aceton–Benzolgemisch so weit abdestilliert, bis Trübung eintrat. Die abgeschiedene weiße, amorphe Substanz wurde nach einiger Zeit abfiltriert und auf einem Tonteller getrocknet. Schmelzp. 216—218°. Ausbeute 0,5 g.

0,1108 g gaben 0,2090 CO_2 und 0,0305 H_2O.

	Gef.
C	51,44
H	3,08

Beim Versetzen der mit NaOH neutralisierten Lösung der Säure mit Silbernitrat fiel ein amorphes Silbersalz aus. Dieses war gegen Licht sehr beständig.

[1]) Schultze, diese Annalen **359**, 141 (1908).

Digitized by Google

0,1909 g gaben 0,1391 CO_2 und 0,0128 H_2O.
0,1170 g „ 0,0715 Ag.

	Ber. für $C_9H_3O_6Ag_3$	Gef.	
C	20,35	19,99	—
H	0,58	0,77	—
Ag	61,00	—	61,11

Die Säure war also auch in diesem Falle *Trimellitsäure.*

Über die Isomerie der Formylphenylessigester.

[Sechste Abhandlung.] [1])

Alkylierung des Formylphenylessigesters;

von *Wilhelm Wislicenus* und *Robert v. Schrötter.* [2])

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

Nach früher mitgeteilten Versuchen [3]) liefert die Einwirkung von Säurechloriden (Benzoylchlorid und m-Nitrobenzoylchlorid) auf die Natriumverbindung des Formylphenylessigesters die beiden geometrisch isomeren O-Acylderivate:

I. $C_6H_5.C(O.CO.C_6H_5)=C.COOC_2H_5$ (α-Form), II. $COOC_2H_5.C(O.CO.C_6H_5)=C.C_6H_5$ (β-Form)

des Benzoyl-oxymethylen-phenylessigsäureäthylesters.

Die weniger beständigen α-Formen, die als „Synformen" im Sinne der Formel I aufgefaßt wurden, waren bei der Einwirkung des Säurechlorids auf die *feste Natriumverbindung des Esters in ätherischer Suspension* entstanden;

[1]) Fünfte Abhandlung, diese Annalen 421, 119 (1920).
[2]) v. Schrötter, Dissertation, Tübingen 1913.
[3]) Diese Annalen 312, 45 (1900).

Digitized by Google

die stabileren β-Formen, entsprechend als „Antiformen“ nach Formel II aufzufassen, bildeten sich, wenn das Säurechlorid mit *der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes* unter Umschütteln in Reaktion gebracht wurde. Durch anhaltendes Erhitzen konnte eine Umwandlung von α- in β-Formen erreicht werden. Beide addierten Brom in gleicher Weise und erwiesen sich dadurch als strukturidentisch.

Diesem Verhalten entspricht das Ergebnis der *Alkylierung* bemerkenswerterweise nicht. Der Formylphenylessigester erweist sich hierbei als *tautomere* Substanz und gibt *strukturisomere Abkömmlinge* einerseits der Enolform, andererseits der echten Aldoform. So konnten durch Methylierung beispielsweise folgende beiden Methylderivate[1]) erhalten werden:

III. $CH.O.CH_3$ ‖ $C.C_6H_5$, | $COOC_2H_5$

Enoläther

(Methoxymethylenphenylessigester).

IV. CHO | $C<^{CH_3}_{C_6H_5}$. | $COOC_2H_5$

Methylierte Aldoform

(α, α-Formylphenylpropionsäureester).

Meistens entstanden die beiden Alkylierungsprodukte nebeneinander. Geometrisch isomere Formen des „Enol-

---

[1]) v. Pechmann [diese Annalen **273**, 170 Anm. (1893)] hat die Ansicht geäußert, daß alle Oxymethylenverbindungen durch Alkohol und Chlorwasserstoff in Äther übergeführt werden könnten. Claisen [Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 728 (1893)] hat dagegen gefunden, daß sich die Ätherifizierbarkeit auf diesem Wege auf die Verbindungen der allgemeinen Formel —CO.C(R):CH.OH beschränkt. Nach unseren Erfahrungen trifft das für den Formylphenylessigester, bzw. seine Enolform $COOC_2H_5.C(C_6H_5):CH.OH$ nicht zu. Es gelang uns nicht, einigermaßen faßbare Mengen von Äthern durch Alkohol und Chlorwasserstoff zu gewinnen. Andererseits gibt Claisen [Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1784 Anm. (1892)] an, daß sich die Natriumsalze von Oxymethylenaceton und Oxymethylenacetophenon mit Methyl- und Äthyljodid bei 100° nicht umsetzen. Zu dieser Reaktion erweist sich der Formylphenylessigester (Oxymethylenphenylessigester) befähigt.

Digitized by Google

äthers" III wurden dagegen nicht beobachtet. Die beiden Isomeren konnten durch fraktionierte Destillation im Vakuum voneinander getrennt werden, da die Enoläther (III) beträchtlich höher sieden. Diese sind zur Bromaddition befähigt und entfärben Kaliumpermanganatlösung rasch. Die Alkylderivate der Aldoform (IV) hingegen zeigen diese Reaktionen nicht; dafür sind sie imstande, in einer farblosen Lösung von fuchsinschwefliger Säure in kurzer Zeit intensive Rotviolettfärbung hervorzurufen. Schon durch diese Unterschiede ist die Strukturisomerie im Sinne der Formeln III und IV erwiesen. Eine weitere Stütze erhält diese Erklärung durch das Ergebnis der verseifenden Spaltung. Alkali zerlegt die Enoläther in ameisensaures und phenylessigsaures Salz, die alkylierte Aldoform dagegen liefert an Stelle des letzteren Salze der Homologen der Phenylessigsäure. Aus der in Formel IV wiedergegebenen am Kohlenstoff methylierten Verbindung konnte so neben Ameisensäure die *α-Phenylpropionsäure* dargestellt werden:

$$CHO.C\begin{matrix}<^{CH_3}_{C_6H_5}\\ |\\ COOC_2H_5\end{matrix} + 2KOH = HCOOK + C_6H_5.\underset{\displaystyle COOK}{\underset{|}{CH}}.CH_3 + C_2H_5OH.$$

Diese Spaltungen entsprechen der „Säurespaltung" des Acetessigesters. In der Richtung der „Aldehydspaltung" wirkt kochende verdünnte Schwefelsäure. Neben Kohlensäure entsteht dabei aus den Enoläthern Phenylacetaldehyd, aus der methylierten Aldoform dafür *α-Phenylpropionaldehyd*:

$$CHO.C\begin{matrix}<^{CH_3}_{C_6H_5}\\ |\\ COOC_2H_5\end{matrix} + H_2O = CO_2 + CHO.CH<^{CH_3}_{C_6H_5} + C_2H_5OH.$$

Das Mengenverhältnis der beiden nebeneinander gebildeten Alkylierungsprodukte hängt von der Art des Verfahrens, vor allem von der *Reaktionstemperatur* ab. Je höher die Temperatur während der Umsetzung ist, desto mehr herrscht das C-Derivat vor. Halogenalkyle

Digitized by Google

reagieren mit alkoholischen Lösungen von Natriumformylphenylessigester gut erst bei der Siedetemperatur des Alkohols. Hierbei tritt die Alkylgruppe ganz vorwiegend an den Kohlenstoff und es entstehen hauptsächlich die Homologen des „echten" Formylphenylessigesters (Formel IV). Mit Alkylsulfaten kann man schon bei niederer Temperatur alkylieren.[1]) Hier zeigt sich der Einfluß der Temperatur am deutlichsten. Je tiefer sie während des Versuchs gehalten wird, desto reichlicher ist die Ausbeute an Enoläther (Formel III).

Die Enoläther haben die Eigenschaft, sich bei anhaltendem Erhitzen in die isomeren C-Derivate, die Homologen der Aldoform, umzulagern[2]), so daß man die letzteren als die stabileren oder begünstigteren Alkylierungsprodukte betrachten darf. Die Leichtigkeit dieser „Wanderung der Alkylreste" hängt von der Natur der letzteren ab. Von den bisher untersuchten Alkylen sind die mit dem größeren Molekulargewicht am beweglichsten. Der Methyläther z. B. bedarf zur Umlagerung längeren Erhitzens auf über 200°, der Äthyläther erleidet die gleiche Veränderung schon bei mehrfach wiederholter Vakuumdestillation, wobei er beträchtlich unter 200° siedet. Mit der nach den Untersuchungen von Claisen[3]) besonders wanderungsfähigen Allylgruppe haben wir keine Versuche angestellt.

Ohne hier auf eine besondere theoretische Betrachtung dieser Erfahrungen einzugehen, sei nur auf die völlige Übereinstimmung hingewiesen, in welcher sie mit den von dem einen von uns früher entwickelten Anschauungen[4]) stehen.

---

[1]) Vgl. auch v. Auwers, diese Annalen **393**, 338 (1912).

[2]) Analog der von Claisen zuerst beobachteten Reaktion. Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2931 (1896).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3157 (1912); diese Annalen **401**, 21 (1914); **418**, 69 (1918).

[4]) Diese Annalen **312**, 55 ff. (1900).

Digitized by Google

Versuche.

Methylierung des Formylphenylessigsäureäthylesters mit Methyljodid.

Die Natriumverbindung des Formylphenylessigsäureäthylesters wurde durch die Einwirkung einer ätherischen Lösung des Esters auf die berechnete Menge dünnen Natriumdrahtes dargestellt. Indem das Metall unter Wasserstoffentwicklung verschwindet, erhält man sie als fast farbloses krystallinisches Pulver. 20 g davon wurden in 100 ccm absoluten Alkohols gelöst und in die bis zum Sieden erwärmte Flüssigkeit 13,5 g Methyljodid in einigen Portionen gegeben. Nach etwa 2 stündigem Erwärmen am Rückflußkühler auf dem Wasserbad war die Eisenchloridreaktion des Formylphenylessigesters verschwunden. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand unter Kühlung mit Wasser und Äther durchgeschüttelt, die Ätherschicht abgehoben, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und der Äther vertrieben. Es hinterblieben 12,2 g einer öligen Masse, was einer Gesamtausbeute von etwas über 60 Proz. der berechneten Menge entspricht. Bei der Destillation unter vermindertem Druck ließ sie sich in zwei Fraktionen zerlegen[1]):

1. Siedep. 125—128° bei 15 mm Druck; Menge 9,5 g.
2. Siedep. 170—173° bei 15 mm Druck; Menge 0,7 g.

Die erste Fraktion bestand aus dem am Kohlenstoff methylierten Produkt, dem α,α-Formylphenylpropionsäureester (IV); die zweite war der damit isomere O-Methyläther des „Oxymethylenphenylessigesters“ (III).

Um den Einfluß der Temperatur kennen zu lernen, wurde noch ein zweiter Versuch angestellt. Natriumformylphenylessigester wurde in absolut alkoholischer Lösung mit einem Überschuß von Methyljodid im Rohr einige Zeit auf 120° erhitzt. Die Gesamtausbeute war

[1]) Die Mengenverhältnisse machen keinen Anspruch auf hohe Genauigkeit.

Digitized by Google

etwas geringer als im ersten Falle. Das Produkt war ausschließlich der niedriger siedende Formylphenylpropionsäureester (IV); die Methylgruppe war also hierbei nur an den Kohlenstoff getreten. Daß die Ausbeuten bei diesem Verfahren zu wünschen übrig lassen, hängt wohl mit der aufspaltenden Wirkung zusammen, welche heißer Alkohol auf die Natriumverbindung ausübt.[1])

Bei einem weiteren Versuch wurde Methyljodid auf die in absolutem Äther suspendierte Natriumverbindung zur Einwirkung gebracht. Aber selbst bei der Siedetemperatur des Äthers trat keine Umsetzung ein.

Methylierung mit Dimethylsulfat.

Eine Reihe von Versuchen zeigten den Einfluß der Temperatur auf das Ergebnis in sehr deutlicher Weise.

1. Versuch. 15 g Formylphenylessigester wurden unter Kühlung in 52,5 g 10prozentiger Natronlauge gelöst. Das Reaktionsgefäß wurde in Eiswasser eingestellt und mit 10 g Dimethylsulfat portionenweise versetzt. Das zur Durchmischung erforderliche Schütteln wurde etwa 1 Stunde auf der Maschine fortgesetzt. Eine herausgenommene Probe gab beim Ansäuern keinen unveränderten Formylphenylessigester mehr, was durch das Versagen der Eisenchloridreaktion festgestellt werden konnte. Die Flüssigkeit war neutral. Durch Ausschütteln mit Äther wurden ihr 12,4 g der methylierten Produkte (etwa 76 Proz. der theoretischen Ausbeute) entzogen. Die Destillation unter vermindertem Druck lieferte wieder die beiden Fraktionen wie bei der oben beschriebenen Einwirkung von Methyljodid, aber in anderem Mengenverhältnis:

1. Siedep. 125—128° bei 15 mm Druck; Menge 1,5 g.
2. Siedep. 173—174° bei 15 mm Druck; Menge 10 g.

Hier war also vorwiegend der höher siedende „Enoläther" entstanden.

[1]) Vgl. Claisen, diese Annalen **291**, 50 (1896); Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 717 (1905); Dieckmann, Kron, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1260 (1908).

Digitized by Google

Als bei einer Wiederholung der Darstellung die Temperatur durch intensivere Kühlung stets auf etwa 0° gehalten wurde, stieg die Ausbeute auf 95 Proz. der berechneten Menge, und das Produkt war reiner Enoläther, der nach dem Verdunsten des Äthers krystallinisch erstarrte, ohne Beimengung von dem isomeren C-Methylderivat.

2. Versuch. 15 g Formylphenylessigester wurden in 10 g Dimethylsulfat gelöst und in diese Mischung eine stark konzentrierte Lösung von 3,2 g Natriumhydroxyd unter guter äußerer Kühlung langsam einturbiniert. Nach einer Viertelstunde wurde ausgeäthert und so 13,4 g eines öligen Produkts (83 Proz. der möglichen Menge) erhalten. Die fraktionierte Destillation ergab:

1. Siedep. 125—128° bei 15 mm Druck; Menge 1,5 g.
2. Siedep. 173—175° bei 15 mm Druck; Menge 11,2 g.

3. Versuch. Um den Einfluß höherer Temperatur bei dieser Art der Methylierung kennen zu lernen, wurde in Anlehnung an die Angaben von Decker und Koch[1]) über die Methylierung von Vanillin folgendermaßen verfahren:

Zu der *erwärmten* Mischung molekularer Mengen von Formylphenylessigester und Dimethylsulfat wurde die berechnete Menge starker, etwa 30prozentiger Kalilauge unter Umschütteln langsam hinzugegeben. Es trat eine lebhafte Reaktion ein und es kam zur Bildung zweier Schichten. In der obenaufschwimmenden, etwas sauer reagierenden wäßrigen Lösung konnte Ameisensäure nachgewiesen werden. Die untere Schicht bestand aus einem schweren Öl, das mit Äther aufgenommen wurde und sich bei der Aufarbeitung als

α-Phenylpropionsäureester, $CH_3.CH(C_6H_5).COOC_2H_5$

erwies. Er siedete bei 229—230°.

0,1821 g gaben 0,4947 CO_2 und 0,1285 H_2O.

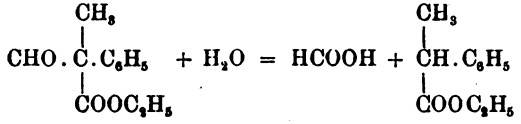
	Ber. für $C_{11}H_{14}O_2$	Gef.
C	74,2	74,1
H	7,8	7,9

Hier war also (in der Wärme) die *Methylierung am Kohlenstoff* erfolgt, das Produkt aber gleichzeitig der

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4794 (1907).

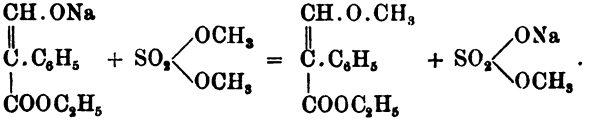
Digitized by Google

Säurespaltung anheimgefallen, ohne daß Verseifung der Carboxäthylgruppe eingetreten wäre.

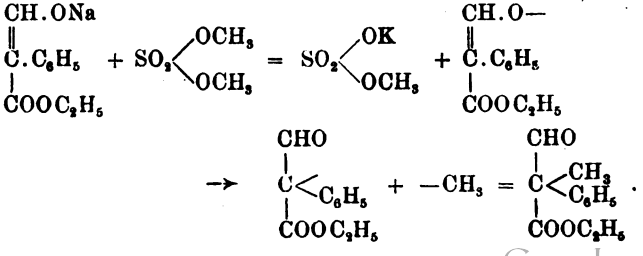


4. Versuch. Die Natriumverbindung des Formylphenylessigesters wurde in Benzol suspendiert und bei *Siedetemperatur* mit der berechneten Menge Dimethylsulfat umgesetzt. Bei der Aufarbeitung wurden die methylierten Produkte in einer Ausbeute von etwa 60 Proz. der Theorie erhalten. Die fraktionierte Destillation bei vermindertem Druck ergab wieder beide Fraktionen, diesmal in etwa *gleicher Menge* nebeneinander.

Aus diesen Versuchen ist zu schließen, daß das rasch und leicht wirkende Dimethylsulfat primär und bei tiefer Temperatur eine reine Substitutionsreaktion auslöst, indem die Methylgruppe den Platz des Natriumatoms einnimmt. Es entsteht der Methyläther der Enolform:



Je höher die Temperatur aber ist, desto mehr mischt sich von dem C-Methylierungsprodukt bei. Hier ist die Annahme nicht zu umgehen, daß vor der endgültigen Anheftung der Methylgruppe der vom Natrium befreite *Rest* der Enolform eine durch die Temperaturerhöhung besonders stark beschleunigte *Umlagerung* in die Aldoform erfährt, so daß man den Vorgang etwa in folgender Weise formulieren kann:



Digitized by Google

Gestützt wird diese Vorstellung durch die unten angeführte Beobachtung, daß die analoge Umlagerung auch bei dem fertig gebildeten Enoläther eintritt; nur bedarf es dazu einer viel höheren Temperatur als während der Reaktion selbst, wo man es mit nascierenden, also zunächst frei beweglichen Molekülresten zu tun hat.

Um diese „abnormen" Alkylierungsvorgänge zu erklären, wird von vielen Seiten nach dem Vorgang von Michael die intermediäre Bildung von Additionsprodukten angenommen, die mit der „normalen", d. h. der Austauschreaktion konkurriert.[1]) Wir wollen die Erfolge der Additionshypothese für manche Fälle nicht in Abrede stellen, namentlich seit sie sich anschickt, sich von der schematisierenden struktur-chemischen Formulierung zu befreien, aber wir müssen sie für die zahlreichen Fälle, zu denen der vorliegende gehört, zum mindesten als unnötig bezeichnen. Man kann vielmehr den folgenden Einwand dagegen erheben, der vielleicht bei den vielfachen Diskussionen über diesen Gegenstand zu wenig berücksichtigt worden ist. Diese „abnormen", oder, wie sie der eine von uns bezeichnet hat, „freien" Reaktionen treten unter Umständen ein, die einer Bildung wirklicher Additionsprodukte ungünstig sind[2]) Das ist ihr Überwiegen bei höherer Reaktionstemperatur und in Lösungen. Daß auch konstitutive Einflüsse eine Rolle spielen, zeigt die geringere Ausbeute an *Enoläther*, wenn man Äthyljodid und noch mehr, wenn man Benzylchlorid auf die Natriumverbindung einwirken läßt.

Methyläther der Enolform des Formylphenylessigsäureäthylesters.

(Methoxymethylenphenylessigester, Formel III.)

Der bei 173—175° unter 15 mm Druck siedende Methyläther erstarrt beim Abkühlen und krystallisiert aus Äther oder Petroläther in farblosen Prismen oder

[1]) Vgl. K. H. Meyer, diese Annalen 379, 47 ff. (1911).

[2]) Diese Annalen 312, 58 (1900).

Digitized by Google

Nadeln vom Schmelzp. 54—55°. Das Material für die erste der angeführten Analysen entstammte der Darstellung mittelst Methyljodid, für die andern wurden die Produkte der Methylierung mit Dimethylsulfat verwendet.

I. 0,1948 g gaben 0,5003 CO_2 und 0,1203 H_2O.
II. 0,1248 g „ 0,3190 CO_2 „ 0,0774 H_2O.
III. 0,1659 g „ 0,4245 CO_2 „ 0,1016 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_3$	Gef. I	II	III
C	69,9	70,1	69,7	69,8
H	6,8	6,9	6,9	6,9

Löst man die Verbindung in reinem Aceton und setzt eine kleine Menge Kaliumpermanganatlösung zu, so wird diese rasch entfärbt und es scheidet sich Mangandioxyd ab. Brom wird von der Chloroformlösung der Verbindung sofort entfärbt und quantitativ addiert. 0,3522 g, in 25 ccm Chloroform gelöst und mit einer $^n/_{10}$-Lösung von Brom in Chloroform bis zur bleibenden Bräunlichfärbung versetzt, verbrauchten dazu 34,2 ccm, was genau der für 2 Atome Brom berechneten Menge entspricht.

Verhalten des Bromadditionsproduktes. Um die Bromverbindung in reinem Zustand zu gewinnen, wurde die Chloroformlösung im evakuierten Exsiccator verdunstet. Es zeigte sich aber, daß dabei das Brom wieder vollständig abgespalten wurde und daß schließlich der reine Methyläther zurückblieb, der in Chloroformlösung aufs neue Brom aufzunehmen imstande war. Der Vorgang wurde quantitativ verfolgt. Zwei Erlenmeyerflaschen wurden durch ein Glasrohr miteinander verbunden. Die erste nahm eine Lösung von 0,4846 g des Methyläthers in 25 ccm Chloroform auf, die mit der berechneten Menge $^n/_{10}$-Chloroform–Bromlösung versetzt war und keine Bromfärbung zeigte. Die zweite Flasche enthielt eine mit Stärkelösung versetzte wäßrige Kaliumjodidlösung Ein Luftstrom durchstrich zuerst die Chloroformlösung

Digitized by Google

des Additionsproduktes in der ersten und dann die Kaliumjodidlösung in der zweiten Flasche. Als etwa $^7/_8$ des Chloroforms verdunstet war, begann der Luftstrom Brom mitzuführen und in der zweiten Flasche trat Blaufärbung infolge von Jodabscheidung auf. Als das Chloroform aus der ersten Flasche völlig verflüchtigt war, wurde das abgeschiedene Jod in der zweiten Flasche titriert. Es waren dazu 43,5 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung verbraucht worden, statt der berechneten 47 ccm. (Etwas Jod war wohl durch den Luftstrom verloren gegangen.) Der Rückstand der ersten Flasche war reiner Methyläther vom Schmelzp. 54—55°.

Der *Methyläther der Enolform des Formylphenylessigsäureäthylesters* läßt sich unter vermindertem Druck mehrmals hintereinander destillieren, ohne eine Veränderung zu erleiden. Er ist also bei Temperaturen unter 200° ganz beständig. Erst durch höheres Erhitzen war eine Umlagerung zu erzielen. Eine Probe war 24 Stunden im Rohr auf 240° erhitzt worden. Das braune Öl ging nun unter 15 mm Druck bei 125—127° über. Das wasserhelle Destillat erstarrte nicht mehr und war in das am Kohlenstoff methylierte Isomere, den unten beschriebenen α,α-Formylphenylpropionsäureester umgelagert worden, der bei der Methylierung mit Methyljodid als Hauptprodukt, mit Dimethylsulfat aber nur in untergeordneter Menge entstanden war.

α,α-Formylphenylpropionsäureäthylester.

(Formylmethylphenylessigester, Formel IV.)

Diese ölige Substanz (Siedep. 125—127° bei 15 mm) zeigt einen fruchtartigen Geruch und läßt sich durch Destillation leicht reinigen. Auch bei längerem Erhitzen über dem Siedepunkt erleidet sie keine Veränderung. Das Material für Analyse I war mit Methyljodid, für II mit Dimethylsulfat, für III durch Umlagerung des Enoläthers hergestellt worden.

Digitized by Google

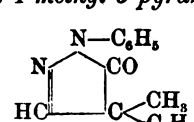
I. 0,2196 g gaben 0,5628 CO_2 und 0,1360 H_2O.
II. 0,1469 g „ 0,3778 CO_2 „ 0,0970 H_2O.
III. 0,1643 g „ 0,4216 CO_2 „ 0,1005 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_3$	Gef. I	II	III
C	69,9	69,9	70,1	70,0
H	6,8	6,9	6,9	6,9

Die Chloroformlösung dieser Verbindung addierte kein Brom; die Acetonlösung entfärbte Kaliumpermanganat nicht. Erst nach halbstündigem Stehen begann sich etwas Mangandioxyd abzuscheiden, dessen Menge aber auch bei längerem Stehen verhältnismäßig gering blieb. Dagegen reagiert der Ester mit fuchsinschwefliger Säure. Die beiden isomeren Methylierungsprodukte wurden in gleicher Weise nebeneinander geprüft. Je 0,04 g waren in 4 ccm Benzol gelöst worden und wurden gleichmäßig mit 6 ccm einer farblosen Lösung von fuchsinschwefliger Säure geschüttelt. Das C-Derivat zeigte sehr bald eine rötliche Färbung in der wäßrigen Schicht. Nach etwa 6 Minuten war diese intensiv rotviolett. Bei dem Enoläther war auch nach einer halben Stunde noch alles farblos.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Je 3 g der beiden isomeren Methylderivate des Formylphenylessigesters wurden mit 1,5 g Phenylhydrazin auf 190° erhitzt. Erst bei 120° trat beim C-Derivat Aufsieden (Alkoholabspaltung) ein, während sich die Mischung dunkel färbte. Lebhafter wurde die Reaktion bei etwa 160°, und bei 190° verlor sich die dunkle Farbe wieder. Beim Abkühlen wurde das hellgelbe Reaktionsprodukt harzig. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther konnten schöne, schwach gelbliche Prismen vom Schmelzp. 57° erhalten werden. Nach der Analyse lag das *1,4-Diphenyl-4-methyl-5-pyrazolon* vor:



Digitized by Google

0,1697 g gaben 0,4769 CO_2 und 0,0879 H_2O.
0,1844 g gaben 18,2 ccm Stickgas bei 20° und 719,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{14}ON_2$	Gef.
C	76,8	76,6
H	5,6	5,8
N	11,2	11,0

Bei dem Enoläther traten die gleichen Erscheinungen, aber erst bei längerem Erhitzen über freier Flamme, ein und es konnte schließlich auch eine kleine Menge des gleichen Pyrazolons wie oben isoliert werden. Die Ausbeute war aber sehr gering und betrug nur 1,4 Proz. der berechneten Menge. Offenbar war bei dem langen Erhitzen etwas von dem Enoläther umgelagert worden und gelangte dann zur Reaktion. An sich schien der Methyläther kaum mit Phenylhydrazin zu reagieren.

Spaltung der Methylderivate.

2 g des *Methyläthers der Enolform des Formylphenylessigsäureäthylesters* wurden mit einer Lösung von 0,44 g Natrium in Alkohol unter Zusatz von 0,2 g Wasser mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand in Wasser aufgenommen, angesäuert und ausgeäthert. In der wäßrigen Schicht konnte die Ameisensäure durch die reduzierende Wirkung auf ammoniakalische Silberlösung nachgewiesen werden. Die Ätherlösung hinterließ reine Phenylessigsäure (Schmelzp. 76—77°, Siedep. 260°).

Als der isomere α,α-Formylphenylpropionsäureester in gleicher Weise verseift wurde, entstand eine ölige, beim Abkühlen nicht erstarrende Säure, die sich durch ihre Eigenschaften als α-Phenylpropionsäure (Hydratropasäure) erwies (Siedep. 264°).

Gegen kochende verdünnte Schwefelsäure sind die beiden Methylierungsprodukte sehr beständig. Erst durch Erhitzen auf höhere Temperatur trat die „Aldehydspaltung", aber auch nur in geringem Umfang ein. Als 25 g des Enoläthers mit 10prozentiger Schwefelsäure 4 Stun-

Digitized by Google

den im Rohr auf 120° erhitzt worden waren, konnten 1,2 g Phenylacetaldehyd (Siedep. 192—194°) isoliert und durch Überführung in das bei 97—99° schmelzende Oxim nachgewiesen werden.

In gleicher Weise wurde das C-Methylderivat behandelt und lieferte dabei eine kleine Menge eines öligen Aldehyds vom Siedep. 203—205°, der fuchsinschweflige Säure färbte und ein bei 128—129° schmelzendes Phenylhydrazon gab. Vermutlich ist dies der Phenylmethylacetaldehyd. Die Menge reichte jedoch zu einer genaueren Untersuchung nicht aus.

Äthylierung des Formylphenylessigesters.

a) *Mit Äthyljodid.* 20 g Natriumformylphenylessigester wurden in alkoholischer Lösung mit 14,6 g Äthyljodid etwas länger als 3 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurden 9,4 g eines Öles erhalten (= 45 Proz. der theoretischen Ausbeute). Bei der Fraktionierung unter vermindertem Druck wurden wieder — wie bei der Methylierung — zwei Fraktionen erhalten.

1. Siedep. 125—127° bei 12 mm Druck; Menge 8 g.
2. Siedep. 174—175° bei 12 mm Druck; Menge 0,4 g.

b) *Mit Diäthylsulfat.* Das Verfahren war ganz analog dem bei der Einwirkung von Dimethylsulfat beschriebenen. Zwei Versuche entsprachen dem dort erwähnten 1. und 2. Versuch. Im ersten Falle entsprach die Gesamtausbeute 65 Proz. der theoretischen Menge, und es wurden wieder zwei Fraktionen erhalten:

1. Siedep. 125—126° bei 12 mm Druck; Menge 2,1 g.
2. Siedep. 174—176° bei 12 mm Druck; Menge 8,1 g.

Im zweiten Falle wurden 70 Proz. der berechneten Menge gewonnen, und die beiden Fraktionen ergaben:

1. Siedep. 125—126° bei 12 mm Druck; Menge 1,9 g.
2. Siedep. 174—176° bei 12 mm Druck; Menge 9,2 g.

Wie bei der Methylierung war also auch hier der Enoläthyläther in überwiegender Menge entstanden. Doch

Digitized by Google

war die Bildung des isomeren α,α-Formylphenylbuttersäureesters in einer verhältnismäßig größeren Menge eingetreten. Eine ähnliche, nur viel ausgesprochenere Begünstigung des am Kohlenstoff substituierten Produktes bei der Äthylierung hat in einem anderen Falle Kurt H. Meyer (a. a. O.) beobachtet.

Äthyläther der Enolform des Formylphenylessigsäureäthylesters.

(Äthoxymethylenphenylessigester.)

$$\begin{matrix} CH.O.C_2H_5 \\ \| \\ C(C_6H_5).COOC_2H_5 \end{matrix}.$$

Diese Verbindung bildet den höher siedenden Anteil der Äthylierungsprodukte (Siedep. 174—177° bei 12 mm Druck) und läßt sich nicht zur Krystallisation bringen.

I. 0,1534 g gaben 0,4000 CO_2 und 0,1012 H_2O.
II. 0,2400 g „ 0,6228 CO_2 „ 0,1582 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{16}O_3$	Gef. I	II
C	70,9	71,2	70,8
H	7,3	7,4	7,4

Die Substanz entfärbt Brom in Chloroformlösung und Kaliumpermanganat in Aceton und reagiert nicht mit fuchsinschwefliger Säure. Die Umlagerung in das C-Äthylderivat erfolgte schon während der zweiten Vakuumdestillation. Der Siedepunkt ging rasch zurück und bei nochmaliger Wiederholung war alles umgelagert. Die Umwandlung geht also leichter vonstatten als beim Methyläther. Durch alkoholische Natronlauge wird der Enoläther in ameisensaures und phenylessigsaures Salz wie der analoge Methyl-Enoläther zerlegt.

α,α-Formylphenylbuttersäureäthylester

(Formyläthylphenylessigester),

$$C_2H_5.\overset{\displaystyle CHO}{\overset{|}{C}}(C_6H_5).COOC_2H_5,$$

ist der niedriger siedende Bestandteil der Äthylierungsprodukte (Siedep. 125—127° bei 12 mm Druck). Die

Digitized by Google

Substanz ist ein wasserhelles, angenehm riechendes Öl. Das Material für Analyse I war mit Äthyljodid, für II mit Diäthylsulfat, für III durch Umlagerung dargestellt worden.

I. 0,1864 g gaben 0,4851 CO_2 und 0,1223 H_2O.
II. 0,2010 g „ 0,5214 CO_2 „ 0,1349 H_2O.
III. 0,1224 g „ 0,3193 CO_2 „ 0,0813 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_3$	Gef. I	II	III
C	70,9	71,0	70,8	71,2
H	7,3	7,3	7,5	7,4

Brom wird von der Chloroformlösung des Esters nicht addiert, Kaliumpermanganatlösung nicht entfärbt. Fuchsinschweflige Säure wird beim Schütteln mit der Benzollösung in wenigen Minuten tief rotviolett gefärbt. Durch alkoholische Natronlauge wird der Ester verseift und zugleich in Ameisensäure und α-Phenylbuttersäure (Prismen, Schmelzp. 42°, Siedep. 270—272°) gespalten.

Benzylierung des Formylphenylessigesters.

10 g Natriumformylphenylessigester wurden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und unter Erwärmen mit 7 g Benzylchlorid portionenweise versetzt. Nach $2\frac{1}{2}$ stündigem Kochen wurde wie bei den Versuchen mit Alkyljodiden weiter verfahren. Bei der Vakuumfraktionierung wurde ein einheitliches Destillat erhalten, das der am Kohlenstoff benzylierte Ester ist. Die Ausbeute erreichte 58 Proz. der Theorie.

Formylbenzylphenylessigester,

$$C_6H_5.\overset{\overset{CHO}{|}}{C}(CH_2C_6H_5).COOC_2H_5,$$

siedete bei 184—185° unter 17 mm Druck und ist ein Öl von ziemlich starkem Geruch.

0,1873 g gaben 0,5257 CO_2 und 0,1081 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_3$	Gef.
C	76,6	76,6
H	6,4	6,5

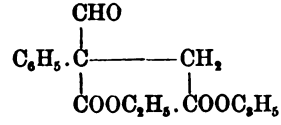
Digitized by Google

Während das undestillierte Reaktionsprodukt noch deutlich Brom entfärbte, ist der destillierte Ester dazu nicht mehr imstande. Es wird sich also wohl eine kleine Menge des Benzyläthers der Enolform gebildet haben, diese hat sich aber schon bei der ersten Destillation völlig in das als Hauptprodukt auftretende C-Derivat umgelagert.

Einwirkung von Bromessigester auf Natriumformylphenylessigester.

10 g Formylphenylessigester wurden in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit der molekularen Menge einer Lösung von Natrium in Alkohol versetzt. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und dann sofort die berechnete Menge von Bromessigsäureäthylester in alkoholischer Lösung zufließen gelassen. Nach kurzer Zeit schied sich Natriumbromid ab, und in einer halben Stunde war die Reaktion beendigt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in der Kälte mit wenig Wasser gelöst und mit Äther ausgeschüttelt. Dieser nahm das Reaktionsprodukt auf und hinterließ es beim Verdunsten als dickflüssiges, farbloses und geruchloses Öl. Es destillierte unter 12 mm Druck bei 203—205°. Die Ausbeute betrug 7,5 g = 51 Proz. der berechneten Menge.

Da Brom nur in Spuren addiert wurde, muß die Substanz *α,α-Formylphenylbernsteinsäureester*



sein.

0,1848 g gaben 0,4394 CO_2 und 0,1098 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{18}O_5$	Gef.
C	64,7	64,8
H	6,5	6,7

Digitized by Google

Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natriumformylphenylessigester.

Wie viel leichter Säurechloride reagieren, zeigte die Einwirkung von Chlorkohlensäureester.

10 g Natriumformylphenylessigester wurden in 100 g Äther suspendiert und mit 8 g Chlorkohlensäureester unter Umschütteln versetzt. Die Reaktion trat bei gewöhnlicher Temperatur unter Aufsieden des Äthers ein und war nach wenigen Minuten beendet. Das ausgeschiedene Kochsalz wurde mit wenig Wasser ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten ein etwas dickflüssiges Öl, das unter 15 mm Druck bei 199° destillierte. Es war wie bei der früher beschriebenen Benzoylierung ein Derivat der Enolform, der

Carbäthoxymethylenphenylessigester

$$\begin{array}{l} CH.O.COOC_2H_5 \\ \| \\ C.C_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5, \end{array}$$

denn es gab die charakteristischen Reaktionen der ungesättigten Verbindungen. Die Ausbeute betrug 8,5 g = 69 Proz. der Theorie.

0,1197 g gaben 0,2793 CO_2 und 0,0647 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{16}O_5$	Gef.
C	63,6	63,7
H	6,1	6,0

(Geschlossen am 2. Juni 1921.)

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem analytisch-chemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums Zürich.]

I. Arylhydroxylamine und Arylazide — eine Parallele.[1])

von *Eugen Bamberger.*

Um gewisse Umsetzungen der Arylhydroxylamine anschaulich darzustellen, legte ich meiner ersten theoretischen Abhandlung[2]) über diese Klasse von Verbindungen die Annahme zugrunde, daß sie in Wasser und Arylimid Ar.N< dissozierbar[3]) sind; dabei hatte ich von vornherein[4]) die Chemie der Arylazide ArN_3 im Auge, von der noch ausführlich die Rede sein wird. Selbstverständlich ist das Verhalten der Arylhydroxylamine in vielen Fällen — gegen Oxydationsmittel, Alkalien, Methylsulfat, Diazoniumsalze, salpetrige Säure, Aldehyde ... — auch ohne jene Hypothese leicht verständlich und daher auch nur zur Erklärung gewisser Reaktionen[5]) benutzt worden. Aber auch dort, wo ich sie

[1]) Der wesentliche Inhalt der heutigen Mitteilung ist von mir bereits 1901 auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Hamburg (73. Versammlung II, 1, S. 117) vorgetragen worden. Da ich damals versäumt habe, einen Bericht einzusenden, ist nur der Titel des Vortrags in den „Verhandlungen" angegeben. S. Ber. d. d. chem. Ges. 40, 1896, Note 3 (1907). Vgl. auch meinen Vortrag auf der Münchener 71. Versammlung [II, 1, S. 100 (1899)].

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3606, Note (1900); s. auch 34, 61 1901); 40, 1893, 1906, 1918, 1932, 1949, 1956 (1907.

[3]) Auch bei der Reaktion zwischen Nitrosobenzol und Natronlauge nahm ich derartige Molreste an. Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1943 (1900).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3600 (1900).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3605 (1900); 34, 61 (1901).

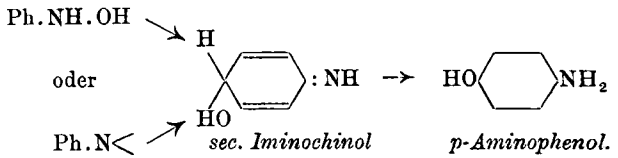
Digitized by Google

heranzog, *können* die Umsetzungen der Arylhydroxylamine[1]) sowohl mit als ohne sie in Form von Gleichungen dargestellt werden, wie folgende Tabelle zeigt.[2])

Tabelle A.[3])

I.

Schwefelsäure. Literatur[4]): Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1552 (1894); diese Annalen **390**, 131 (1912).



sec. Iminochinol *p-Aminophenol.*

Die Reaktion vollzieht sich in saurer, aber auch — in ganz untergeordnetem Grad — in neutraler[5]) und in alkalischer[6]) Lösung, spurenweise sogar bei trockenem Erhitzen.[7])

Die *Möglichkeit*, daß ein sehr geringer Teil des Aryl-

---

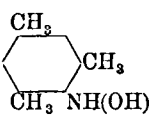
[1]) Z. B.: Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3606, Note (1900).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3600 (1900); **34**, 61 (1901); **40**, 1893 (1907).

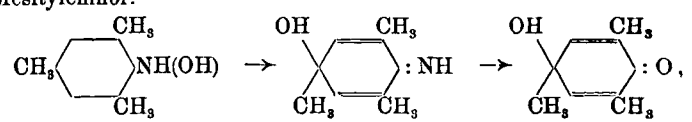
[3]) Sämtliche Gleichungen der Tabelle A gelten nicht nur für Arylhydroxylamine, sondern auch für die unten (S. 246) behandelten Arylazide.

[4]) Da mir andere nicht zur Verfügung steht, ist nur die aus dem unterzeichneten Institut hervorgegangene berücksichtigt.

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 116, 119 (1900); diese Annalen **316**, 299 (1901). Aus



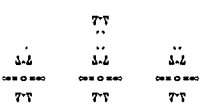
entsteht schon bei Zimmertemperatur durch destilliertes Wasser Mesitylchinol:



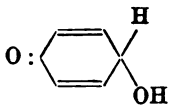
Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3615, Note und 3624 (1900).

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 118, 273, s. auch 1940 (1900); diese Annalen **390**, 134, Note 2 (1912).

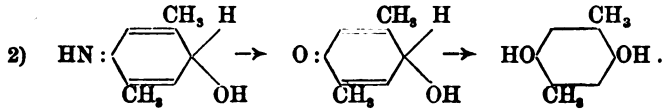
[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1550 (1894); diese Annalen **390**, 135 (1912).



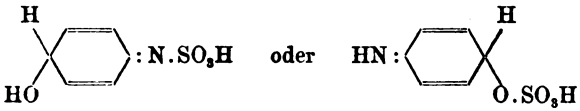
hydroxylamins nicht zu Aminophenol, sondern zu sekundärem Iminochinol umgelagert, dieses dann in Ammoniak und Chinol



hydrolytisch zerlegt und letzteres zum Hydrochinon isomerisiert wird, ist bereits früher[1]) erwähnt:

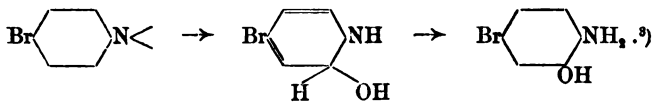


Ein Teil des Aminophenols könnte auch, falls es in schwefelsaurer Lösung entsteht, durch Hydrolyse aus



hervorgehen.[2])

Das gleichartige Erklärungsprinzip wie beim p-Aminophenol ist selbstverständlich auch auf die Bildung von o-Aminophenolen anwendbar, z. B.:



Die Aminophenolsulfosäure entsteht, wie ein besonderer Versuch[4]) zeigte, nicht etwa durch Sulfierung primär erzeugten p-Aminophenols. Wenn dieses aus der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenylhydroxylamin hervorgeht, so *könnte* das — wenigstens teilweise — auf eine Anlagerung der Schwefelsäure zurückgeführt werden (vgl. Schluß von I):

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3610 (1900); s. auch Marie Baum, Diss. Zürich 1899, S. 10, und J. Brun, Diss. Zürich S. 57. Ferner diese Mitteilung S. 282 und 283.

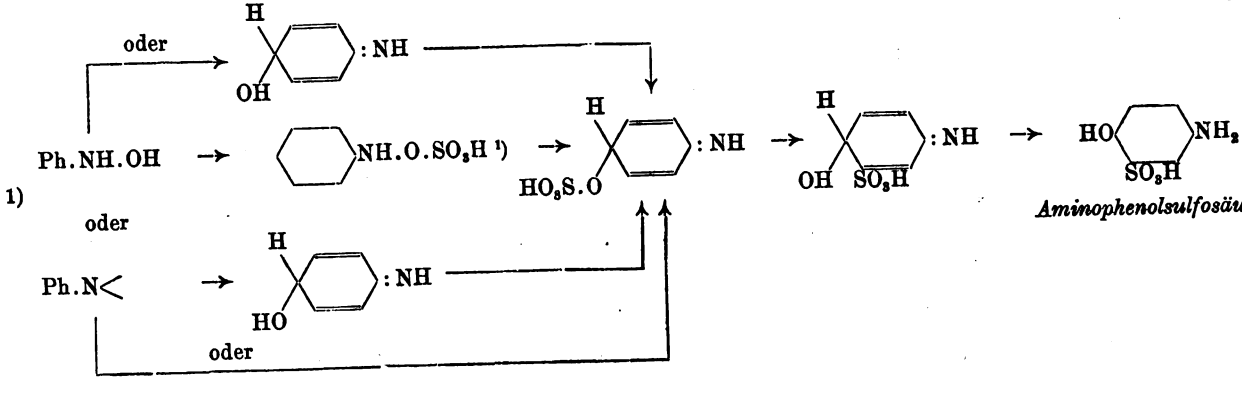
[2]) S. unten Formelreihe Nr. 2, sub II, Tabelle A.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3601, 1900); Stiegelmann, Diss. Zürich (Straßburg) S. 48 u. 79.

[4]) Diese Annalen **390**, 147, 148 (1912).

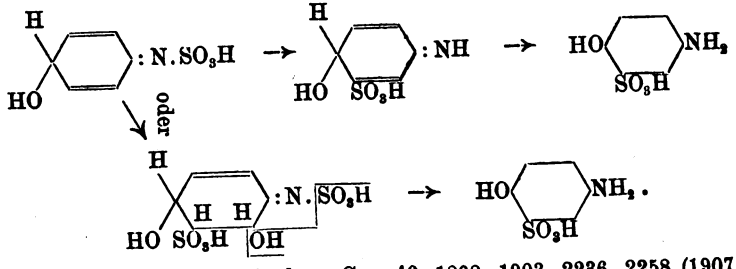
Digitized by Google

Schwefelsäure. Literatur: Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3602, 3613 (1900); **34**, 63 (1901); diese Annalen **390**, 145, 147, 149, 152 (1912).



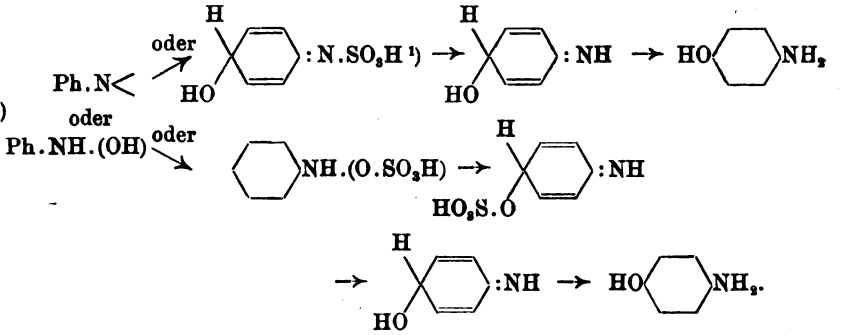
Aminophenolsulfosäure.

[1]) Andere Erklärungsmöglichkeiten:



Vgl. die Additionsfähigkeit der Chinole. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1898, 1903, 2236, 2258 (1907).

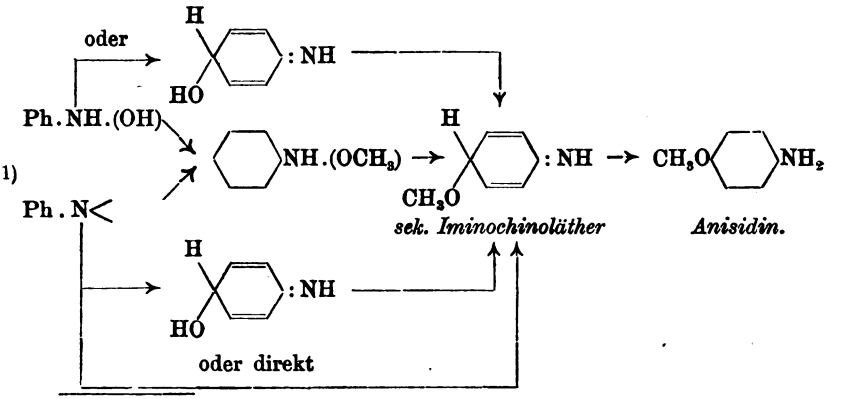
Digitized by Google



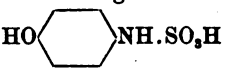
Diese Annahme ist aber selbstverständlich ausgeschlossen, wenn die Umlagerung des Phenylhydroxylamins in verdünnter Salzsäure[2]) oder in neutraler oder alkalischer Lösung[3]) stattfindet. Wahrscheinlich beruht der Vorgang zur Hauptsache auf der Wirkung von Wasserstoffionen, ist also wohl katalytischer Natur.

III.

Alkohol und Schwefelsäure. Literatur: Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1500 (1898); **33**, 3602, 3612 (1900); **34**, 65 (1901); **40**, 1896, Note 4 (1907).



[1]) Wobei noch als Zwischenglied



eingeschaltet werden kann.

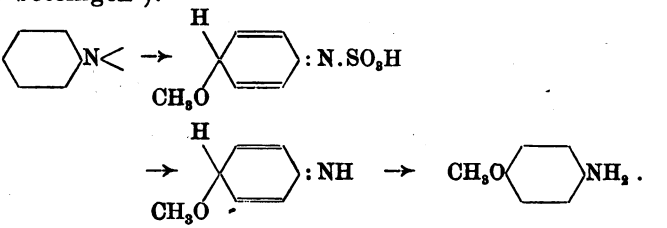
[2]) K. Blaskopf, Diss. Zürich (gedruckt in Wien) 1895, S. 27. Neben Chloranilin entsteht auch etwas p-Aminophenol.

[3]) Siehe S. 234.

Digitized by Google

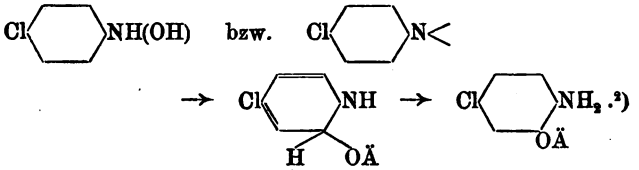
Der Alkohol kann sich — was grundsätzlich auf das Gleiche herauskommt — als Alkylschwefelsäure an der Reaktion beteiligen[1]):

2)



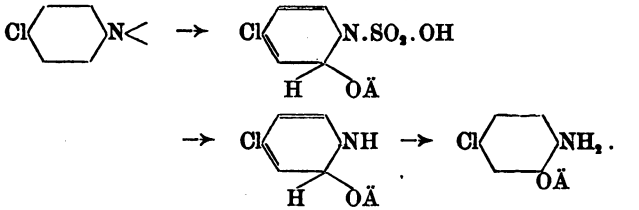
Die Bildung von ortho-Anisidinen ist selbstredend auf analoge Weise erklärbar:

3)



Auch in diesem Fall — die Reaktion vollzieht sich in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure — ist die Beteiligung der Äthylschwefelsäure wahrscheinlich, die z. B. in folgender Weise[3]) stattfinden kann:

4)



Zur Erklärung der Bildung von Anisidinen aus Arylhydroxylaminen und Alkoholen bei Gegenwart von konz.

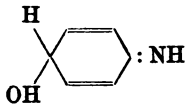
[1]) Siehe S. 241 sub IV, 4 und S. 279, 280. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1899, Note (1907). (Wenn sich Anisidin aus Phenylhydroxylamin, Chlorwasserstoff und Alkohol bildet, so muß sich der letztere wohl als solcher anlagern. Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1503 (1898)). Über gleichzeitige Bildung von Aminophenolen neben Anisidinen siehe S. 280.

[2]) Siehe Dewas, Diss. Zürich 1900, S. 18 u. 45. Die Struktur des p-Chlorphenetidins ist übrigens nur sehr wahrscheinlich, aber nicht streng bewiesen.

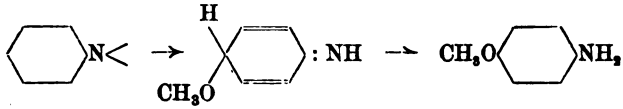
[3]) Bei Devas, Diss. S. 20, sind noch andere Erklärungsmöglichkeiten erörtert.

Digitized by Google

Schwefelsäure halte ich die Annahme der Zwischenbildung von Arylhydroxylamin-O-Äthern $Ar.NH.(OCH_3)$ oder von sekundären Iminochinolen



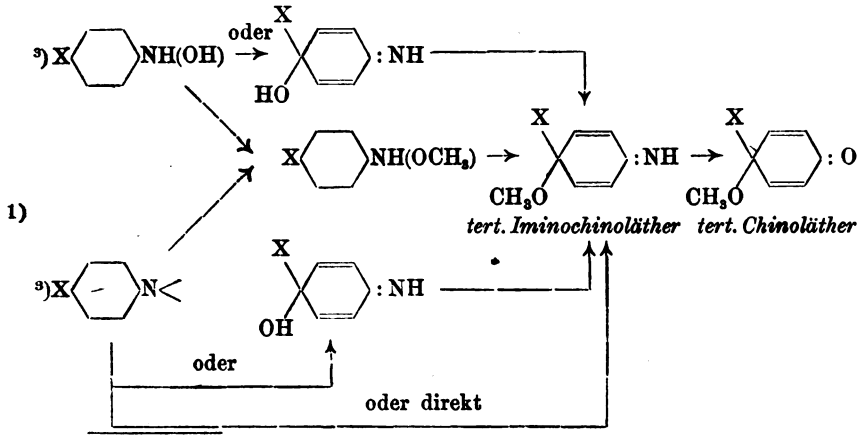
zwar nicht für ausgeschlossen[1]), aber aus bestimmten Gründen, auf die ich unter IV zurückkomme, für unzweckmäßig. Ich bevorzuge die in den Formeln[2]):



ausgedrückte Hypothese.

IV.

Alkohol und Schwefelsäure. Literatur: Ber. d. d. chem. Ges. **33** 3605—3610, 3614—3618, 3636, 3642; **35**, 3886 (Iminochinole); **36**, 1625 (1903) (Synthese der Chinole); s. auch Bamberger u. Blangey, diese Annalen **384**, 272 (1903); Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2028 (1903); **40**, 1893, 1906—1908, 1918, 1932, 1949, 1956, 2236, 2258 (1907); diese Annalen **390**, 164 ff. (1912).



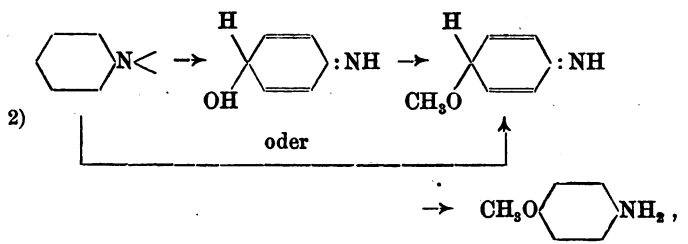
[1]) Siehe die Formelreihe Nr. 1, sub III und sub IV, Tabelle A.

[2]) Schematisch aufzufassen, da die Funktion der Schwefelsäure nicht berücksichtigt wird. Siehe Formelreihe 2, sub III, Tabelle A.

[3]) Siehe Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1896, 1897, 1907 (1907). X ist gleich CH_3. Über gleichzeitige Bildung von Chinolen siehe S. 280.

Digitized by Google

In der ersten theoretischen Mitteilung „Über den Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Aminophenole“[1]) sind in Bezug auf die Entstehung von Anisidinen aus ersteren (mit schwefelsäurehaltigem Alkohol) zwei Möglichkeiten erörtert:



von denen mir heute die in der unteren Reihe („oder“) formulierte einleuchtender erscheint und zwar mit Rücksicht auf den Übergang der Arylhydroxylamine in Iminochinoläther und Chinoläther. Bei dieser Reaktion dürften schwerlich Iminochinole oder Chinole als Zwischenglieder auftreten[2]), da sich tertiäre Chinole (und daher wohl auch tertiäre Iminochinole) mit schwefelsäurehaltigem Alkohol anscheinend nicht ätherifizieren lassen.[3]) Selbst mit Jodäthyl und Natriumäthylat werden aus Dimethylchinol nur winzige Mengen Chinoläthyläther erhalten.[4])

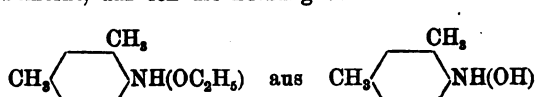
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3612, auch Note.

[2]) Siehe die Formelreihen Nr. 1, sub IV.

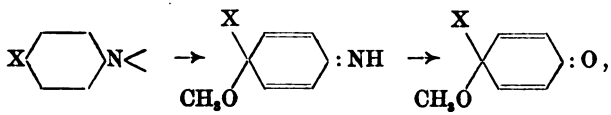
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1897, 1909, 1938 und besonders 1939, Note (1907); s. auch **31**, 1504 (1901). Die dortige Bemerkung (**40**, 1897, Z. 15 von unten) „Xylochinol wird ... von schwefelsäurehaltigem Alkohol nicht ätherifiziert, überhaupt nicht angegriffen“ beruht auf einem Versehen beim Niederschreiben des Manuskripts, denn S. 1938 unten und S. 1939, Note, ist genau angegeben, daß — und in welcher Weise Xylochinol angegriffen wird.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1916 (1907). Ich habe schon a. a O. S. 1897 bemerkt, daß ich die Bildung von

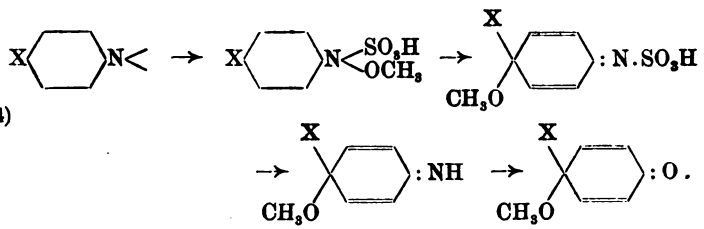


Digitized by Google

Die Schwierigkeit, aus Phenylhydroxylamin mittels Jodmethyl, Brommethyl, Dimethylsulfat den O-Äther Ph.NH(OCH_3) zu erhalten[1]), macht es nicht gerade wahrscheinlich, daß die Umwandlung von Phenylhydroxylamin in tertiären Iminochinoläther (oder Chinoläther) durch den Äther Ph.NH.(OCH_3) vermittelt wird.[2]) Deshalb wende ich in Bezug auf die Entstehung der Chinoläther (und Iminochinoläther) das gleiche Erklärungsprinzip wie bei den Anisidinen an:

3) 

betone aber auch hier ausdrücklich den schematischen Charakter dieser Formulierung, in der die aktive Rolle der konz. Schwefelsäure nicht zum Ausdruck gebracht wird. Es ist wohl kaum zu bezweifeln, daß die in dem schwefelsäurehaltigen Alkohol vorhandene Methylschwefelsäure (additiv) bei der Reaktion mitwirkt; etwa folgendermaßen[3]):

4) 

---

und schwefelsäurehaltigem Alkohol (vgl. Tabelle A, Formelreihe Nr. 1, sub III und sub IV) nicht für wahrscheinlich halte. Siehe Ber. d. d. chem. Ges. 52, 1111 u. 1093 (1919); ferner 31, 1503, 1504 (1898). Ich wiederhole aber die der Tabelle A vorausgeschickte Bemerkung (S. 233) — und zwar besonders mit Rücksicht auf die Tabelle A, Formelreihen Nr. 1, sub III und IV — daß alle Umsetzungen der Arylhydroxylamine auch ohne die Ar.N< Hypothese beschrieben werden *können*.

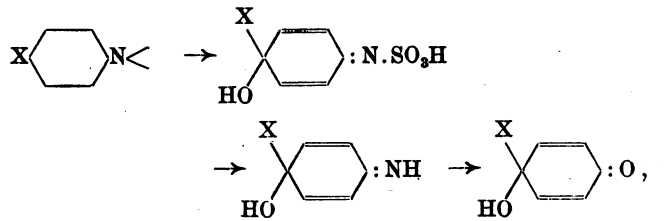
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 52, 1111 u. 1093 (1919).

[2]) Formelreihen Tabelle A, Nr. 1 sub III u. IV.

[3]) Siehe S. 237, 238, sub III, 1 u. 2.

Digitized by Google

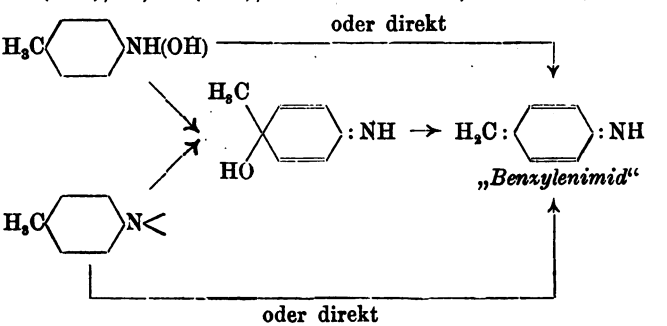
Auf die Addition der konz Schwefelsäure als solcher ist es wohl zurückzuführen, daß bisweilen neben tertiären Chinoläthern auch Chinole entstehen[1]):



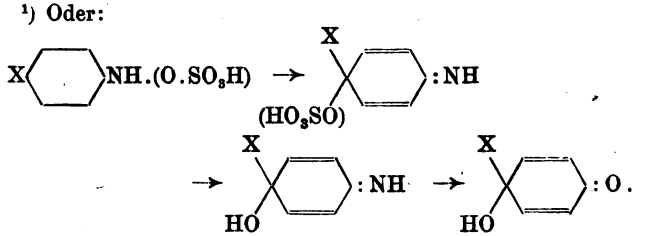
eine Beobachtung, die bei Anwendung von verhältnismäßig viel konz. Schwefelsäure enthaltendem Alkohol gemacht wurde — allerdings meist nicht bei Arylhydroxylaminen, sondern bei gewissen Arylaziden, worauf noch zurückzukommen sein wird.[2])

V.

Konz. Schwefelsäure. Literatur: Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3605, 3613 (1900); **34**, 65 (1901); diese Annalen **390**, 182—186 (1912).



[1]) Oder:

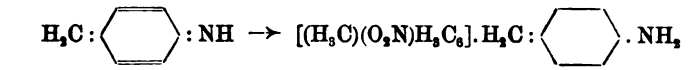


Siehe Tabelle A, Formelreihe 2, sub II u. IV, 1—5. Ferner Tabelle B, XX, 1a, 1′a u. 1″a.

[2]) Siehe S. 278—289 und Tabelle B, XX, 1a und XX, 1′ a, 1″a.

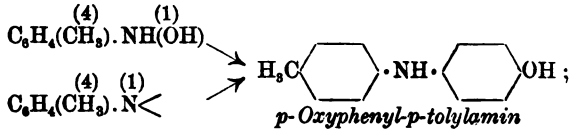
Digitized by Google

Bei Gegenwart von p-Nitrotoluol addiert sich dieses[1]):



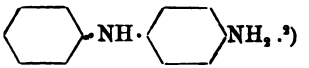
VI.

Phenol bzw. Anilin. Literatur: Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1504 ff. (1898); **34**, 62 (1901); diese Annalen **390**, 139, 142, 188 (1912).



p-Oxyphenyl-p-tolylamin

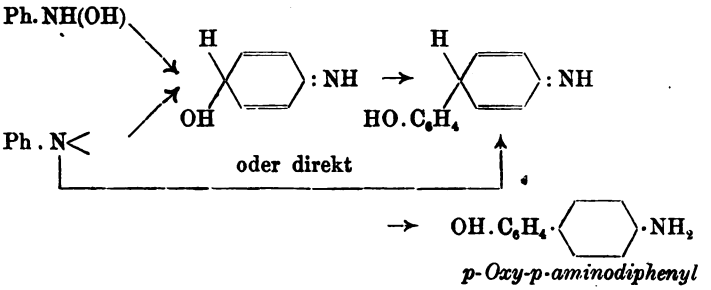
analog ist die Bildung von



p-Aminodiphenylamin

VII.

Phenol bzw. Anilin. Literatur: Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 63, 64 (1901); diese Annalen **390**, 152 (1912).



p-Oxy-p-aminodiphenyl

Analog dem Phenol reagiert Anilin mit Phenylhydroxylamin unter Bildung von Benzidin.[3]) Das erforderliche

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 65 (1901); diese Annalen **390**, 186 (1912).

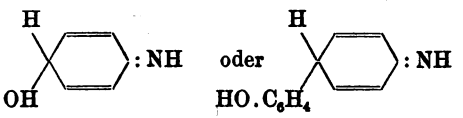
[2]) Übergang von Arylhydroxylaminen in p-Aminodiphenylamine siehe diese Annalen **390**, 139, 140, 144 (1912); auch Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1504 ff. (1901). Bei dieser Gelegenheit hole ich ein Versäumnis nach: das von Ham und mir diese Annalen **382**, 97 (1911) als neu beschriebene 4-Chlor-4'-aminodiphenylamin ist schon vorher von Jacobson (diese Annalen **303**, 312 [1898]; **367**, 321 [1909]) auf verschiedenen (andern) Wegen erhalten worden.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1506 (1901).

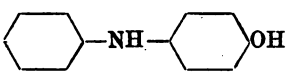
Digitized by Google

Anilin findet sich unter den Nebenprodukten, welche bei der Umsetzung des Phenylhydroxylamins mit Schwefelsäure auftreten, falls das Benzidin unter diesen Umständen angetroffen wird.[1])

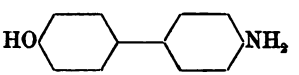
Als Etappe auf dem Weg zum Oxyaminodiphenyl ist wohl



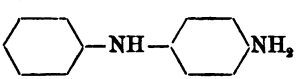
anzunehmen. Es bildet sich nicht zuerst



(vgl. sub VI), das sich etwa nachträglich in



umlagert, denn diese Umlagerung findet nicht statt.[2]) Ebenso wenig kommt bei der Einwirkung von Anilin auf Phenylhydroxylamin als erstes Reaktionsprodukt



in Frage, denn eine Isomerisation des letzteren zu Benzidin ließ sich nicht bewerkstelligen.[3])

Die Bildung der Diphenylabkömmlinge ist auch nicht auf die Wechselwirkung zwischen Phenol (bzw. Anilin) und dem so leicht aus Phenylhydroxylamin entstehenden p-Aminophenol zurückführbar, wie entsprechende Versuche gezeigt haben.[4])

---

[1]) Diese Annalen **390**, 139, 140 (1912).

[2]) a. a. O. S. 163.

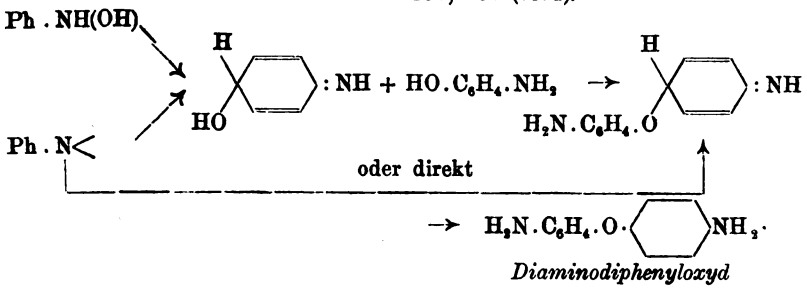
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 64, Note (1901). Überdies schreibt mir Prof. Jacobson, ein genauer Kenner dieses Gebietes: „Diese Umlagerung ist nicht beobachtet und scheint mir ganz unwahrscheinlich".

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 64, Note (1901); diese Annalen **390**, 162 (1912).

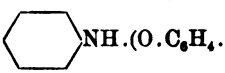
Digitized by Google

VIII.

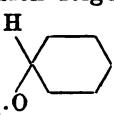
Konz. Schwefelsäure. Literatur: Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 64 (1901); diese Annalen **390**, 152 (1912).



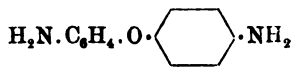
Ich fasse diesen Vorgang als ein Analogon des vorigen auf, nehme daher nicht die Zwischenstufe



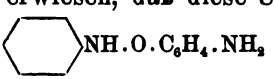
an, das sich folgeweise in



und in



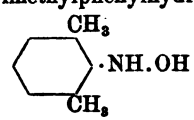
umlagern könnte. Allerdings ist hier nicht durch besondere Versuche erwiesen, daß diese Umlagerungen von



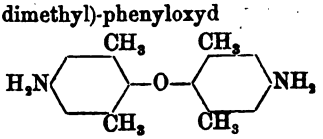
nicht stattfinden.

Hervorzuheben ist, daß die Identität des Endprodukts mit Hoffmeisters Di-p-diaminodiphenyloxyd zwar sehr wahrscheinlich, aber noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt ist.[1])

[1]) Diese Annalen **390**, 152 (1912). Ganz analog erscheint mir der Übergang des 2,6-Dimethylphenylhydroxylamins

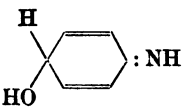


in Di-4-(amino-2,6-dimethyl)-phenyloxyd



Digitized by Google

In der Tabelle A erscheint vielfach als erster Vorgang die Umlagerung des Phenylhydroxylamins in das sekundäre Iminochinol



(bzw. ein Substitutionsprodukt). Diese Umlagerung, deren Annahme — soweit ich sehe — in gewissen Fällen nicht umgangen werden kann, ist durch die Isolierung der tertiären Iminochinole und Chinole sowie deren Äther[1]) wenigstens indirekt bewiesen oder höchst wahrscheinlich gemacht.

Ich stellte an die Spitze dieser Mitteilung die Hypothese, daß die Arylhydroxylamine in Wasser und Arylimide dissoziierbar sind. Wie die vorstehende Tabelle zeigt, ist die Hypothese nicht durchaus notwendig. Wozu sie also überhaupt aufstellen?

Die Antwort lautet: weil gewisse Erscheinungen im Chemismus der Arylhydroxylamine sich meines Erachtens ohne sie nicht ungezwungen deuten lassen. Ich verweise auf die Umwandlung der Hydroxylamine in Anisidine (Tabelle A, III) und in tertiäre Iminochinoläther sowie Chinoläther (Tabelle A, IV). In anderen Fällen ist jene Hypothese auch nach meiner Ansicht zwar zulässig, aber entbehrlich.

Arylazide.

Wie eingangs bemerkt, wurde die Arylimidhypothese in die Chemie der Arylhydroxylamine unter gleichzeitiger Berücksichtigung der ihnen anscheinend nahe stehenden

---

bei Einwirkung von Schwefelsäure. Näheres darüber Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 63 (1901) und besonders diese Annalen **316**, 294 (1901); dort auch Theoretisches über die Entstehungsweise.

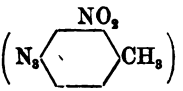
[1]) Literatur Tabelle A, sub IV.

Digitized by Google

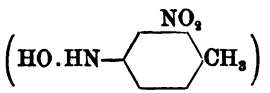
Arylazide $Ar.N_3$ eingeführt. Das Studium der Azide ist bald nach der Entdeckung der aromatischen Hydroxylamine in Angriff genommen und mit wiederholten, oft langen Unterbrechungen über ein Jahrzehnt fortgesetzt worden. Man ging von folgendem Gesichtspunkt aus:

Durch P. Griess ist festgestellt, daß Phenylazid (Diazobenzolimid) durch wäßrige Schwefelsäure in p-Aminophenol übergeführt wird. P. Friedländer und Zeitlin[1]) zeigten an einer Reihe methylierter und nitrierter Phenylazide, daß die Griesssche Reaktion nicht auf den Stammkörper beschränkt ist und sprachen bei dieser Gelegenheit die Vermutung aus, daß der Vorgang mit der Umwandlung des Azids in das (damals noch unbekannte) Phenylhydroxylamin beginnt und die Umlagerung dieser Base in p-Aminophenol nachfolgt:

Sie glaubten, dieser Erklärung eine experimentelle Unterlage zu geben durch den „Wahrscheinlichkeits"-Nachweis, daß eines der von ihnen untersuchten Azide



durch Schwefelsäure in ein Hydroxylamin



umgewandelt wird.

Friedländers Deutung der Griess schen Reaktion, die auch von V. Meyer-Jacobson in ihr Lehrbuch der organischen Chemie (Bd. II, Tl. I, S. 244) aufgenommen ist, erscheint durchaus einleuchtend, die experimentelle Begründung aber mangelhaft[2]), sogar so anfechtbar, daß

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 192 (1894); 28, 1386 (1895).

[2]) Siehe S. 285—288 bis Schluß.

Digitized by Google

ich es nicht für überflüssig hielt, das Verhalten der Arylhydroxylamine einerseits und das der Arylazide andererseits einem vergleichenden Studium auf breiterer Grundlage zu unterziehen. Das Ergebnis — aber nur soweit es mir für die hier aufgeworfene Frage von Bedeutung erscheint — ist in der folgenden Tabelle B zusammengestellt, der folgendes vorauszuschicken ist:

Die Versuche waren nicht immer für Vergleichszwecke bestimmt; daher weichen die Temperatur- und Konzentrationsbedingungen usw. bei Hydroxylaminen und Aziden öfters erheblich voneinander ab.[1]) Ein wesentlicher Unterschied bestand auch darin, daß bei Verwendung wäßriger, mineralsaurer Lösungen das (basische) Arylhydroxylamin in gelöster, das (neutrale) Arylazid in suspendierter Form zur Einwirkung gelangte. Dieser Unterschied beeinflußt die Reaktionsdauer oft erheblich und bedingt dadurch ohne Zweifel nicht nur quantitative, sondern auch qualitative Abweichungen in den Ergebnissen (Verharzung usw.).[2])

Indem Einzelangaben verschiedener Art später folgenden Spezialmitteilungen vorbehalten bleiben, aus denen auch der Reinheitsgrad der jeweiligen Reaktionsprodukte ersichtlich sein wird, weise ich noch darauf hin, daß die Gewichtsangaben meist nur ungefähre sind und sich teils auf Rein- teils auf Rohprodukte beziehen. Unter „Schwefelsäure“ ist, wenn nichts besonderes zugefügt ist, stets die „konzentrierte“ des Handels unter Alkohol „absoluter“ d. h. über Kalk destillierter zu verstehen; unter „Wasserbad“ die Temperatur von etwa 98°.

Wenn bei der Parallele zwischen Arylhydroxylaminen und Arylaziden gewisse, in geringer Menge

[1]) Z. B. wurde bei Einwirkung von schwefelsäurehaltigem Alkohol auf o-Tolylhydroxylamin und auf o-Tolylazid im ersten Fall Methylalkohol, im zweiten Äthylalkohol verwendet. Tab. B V, 1 und 1a (S. 253 u. 254).

[2]) Siehe z. B. Ad. Hartmann, Diss. Zürich 1905, S. 75.

Digitized by Google

auftretende Nebenprodukte nicht durchweg bei beiden Körperklassen aufgefunden wurden, so liegt dies bisweilen sicherlich nicht im Wesen des Reaktionsverlaufs, sondern an einem Zufall, der nicht über allen Versuchen gleichmäßig waltete; kam es doch vor, das bei Wiederholung der nämlichen Reaktion die Auffindung eines bestimmten Produkts zum zweiten Male mißglückte.[1])

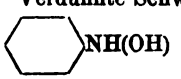
Die Versuche über Arylazide sind bisher gar nicht oder nur in Schülerdissertationen, die über Arylhydroxylamine nur zum Teil veröffentlicht; wo dies der Fall ist, sind die betreffenden Literaturstellen zitiert.

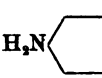
Tabelle B.

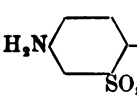
Phenylhydroxylamin Ph.NH.(OH) und Phenylazid $Ph.N_3$.

I.

1.

Verdünnte Schwefelsäure (1 : 10 g) (45 Min.; Wasserbad) erzeugt aus  **(20 g)[2]):**



	 (aus 300 g 7 g[3]), aus 20 g nichts Isolierbares)	Azoxybenzol (2 g) usw.

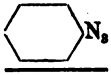
[1]) Daß es z. B. gelang, aus dem Gemisch von o- und p-Chloranilin, p-o-Dichloranilin und Anilin die winzigen Mengen der zwei letzteren herauszuarbeiten (s. Tabelle B, IV, Nr. 1 a) ist wohl einem glücklichen Zufall zu verdanken, welcher der mühsamen und zeitraubenden Arbeit zu Hilfe kam, s. auch die Isolierung des reinen Benzoyl-o-anisidins (Tab. B, sub III, Nr. 1'), die bei Wiederholung des Versuchs nicht gelang.

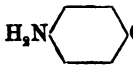
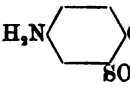
[2]) Diese Annalen **390**, 134, 147 (1912).

[3]) A. a. O. 145. Entsteht *nicht* durch Sulfierung von p-Aminophenol (a. a. O. 147) und Tabelle A, II, 1.

Digitized by Google

1a.

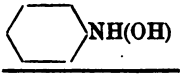
Verdünnte Schwefelsäure (1 : 3 Vol. H_2O; 24 Stunden gekocht) erzeugt aus  (10 g):

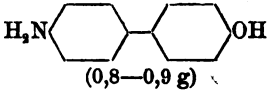
 (einige g) |  (6 g)[1]

Azoxybenzol nicht auffindbar. Dieses wird durch die Schwefelsäure (1 : 3 Vol.) unter gleichen Reaktionsbedingungen, wie ein besonderer Versuch zeigte, nicht verändert; es hätte also, wenn es erzeugt wurde, gefunden werden müssen.

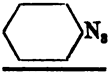
II.

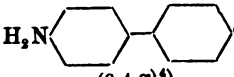
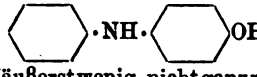
1.

Phenol und verdünnte Schwefelsäure (1 : 3 Vol.) (5 Min. gekocht) erzeugen aus  (6 g)[2]:

 (0,8—0,9 g)	Anilin	Anscheinend etwas Azoxybenzol	Amphoteres vom ungefähren Schmelzp. 179° usw.

1a.

Phenol und verdünnte Schwefelsäure (1 : 3 Vol.) (1¾ Stunden gekocht) erzeugen aus  (6 g):

 (0,4 g)[4]	 (äußerst wenig, nicht ganz rein)	Anilin (anscheinend wenig)	Amphoteres vom ungefähren Schmelzp. 182° usw.

Auf Azoxybenzol nicht gefahndet.

[1]) P. Griess, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 313 (1886), fand keine Sulfosäure. H_2SO_4 = etwa 1 : 1 Vol. Ausbeuten sind nicht angegeben.

[2]) Diese Annalen **390**, 152 (1912).

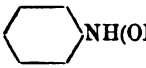
[3]) Bei anderen Konzentrationsverhältnissen, Reaktionsdauer ... viel mehr; z. B. aus 12 g Azid 1,5 g Oxyaminodiphenyl.

[4]) Diese Ann. **390**, 190, Note 3 (1912).

Digitized by Google

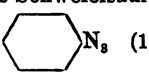
III.

1.

Alkohol (2400 ccm) und Schwefelsäure (50 ccm) (26 Stunden Wasserbad oder 3 Monate Zimmertemperatur) erzeugen aus  NH(OH)[1] (100 g):

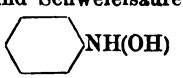
p-Phenetidin (45 g)	o-Phenetidin (8 g)	p- und o-Aminophenol (je 3,5 g)
Anilin (4 g)	Azoxybenzol (14 g)	p-Aminodiphenylamin (?) (äußerst wenig) usw.

1a.

105 ccm Alkohol (mit der Hälfte des Volums Schwefelsäure vermischt) (25 Stunden; Wasserbad) erzeugen aus  N_3 (15 g):

p-Phenetidin (5,5 g)	o-Phenetidin (gegen 0,3 g)	p-Aminophenol (0,5 g)	Anilin (0,4 g)
p-Aminodiphenylamin (äußerst wenig; Reaktionen) usw.		Geruch nach Phenol; Azoxybenzol nicht auffindbar.	

1'.

Methylalkohol (2400 ccm) und Schwefelsäure (50 ccm) (8 Stunden; Wasserbad) erzeugen aus  NH(OH) (100 g):

p-Anisidin (21 g)	o-Anisidin (6 g)	p-Aminophenol (kaum 0,2 g) und dessen Sulfosäure
Anilin (wenig)		Azoxybenzol (17 g) usw. Sehr viel Harz.

Herr Dr. Reber konnte, als er den von F. Brady ausgeführten Versuch bei Zimmertemperatur wiederholte und nach etwa 14 Tagen einen Teil des Holzgeists auf

[1]) E. Bamberger u. Lagutt, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1501, 1504 (1898). Siehe dort (S. 1503, 1504) Verwendung von HCl-Gas statt H_2SO_4. p- und o-Aminophenol werden unter gleichen Bedingungen nicht ätherifiziert (Lagutt, Diss. Zürich 1899, S. 22—26). Der Äther Ph.NH.(OC_2H_5) wurde nicht beobachtet (Diss. S. 31, 39, 41).

Digitized by Google

dem Wasserbad abdestillierte, das von Brady als Benzoylderivat in reiner Form abgeschiedene o-Anisidin nicht in reinem Zustande isolieren.

1'a.

Methylalkohol (50 ccm) und Schwefelsäure (25 g) (22 Stunden; Wasserbad) erzeugen aus N_3 (5 g):

p-Anisidin (1,9 g)	Anscheinend o-Anisidin und Anilin (zusammen schätzungsweise 0,4 g)	p-Aminophenol (0,05 g) usw.

Azoxybenzol nicht auffindbar.

IV.

1.

Konz. Salzsäure[1]) (bei 0° gesättigt; 0°; 30 Tage) erzeugt aus NH(OH) (60 g):

p-Chloranilin (37 g)	o-Chloranilin (15 g)	o,p-Dichloranilin (gegen 0,2 g)
Azoxybenzol (gegen 0,2 g)	o-Aminophenol (?) (Spuren; Reaktionen)	sym. Trichloranilin? (Spuren) usw.

Ganz geringe Mengen Anilin, auf die nicht geprüft wurde, sind vermutlich entstanden, aber übersehen worden.

1a.

Konz. Salzsäure (bei 0° gesättigt, unter Durchleiten von HCl-Gas 6 Stunden, dann noch 3 Stunden mit Turbine; Wasserbad) erzeugt aus N_3 (131 g):

p-Chloranilin (86 g)	o-Chloranilin[2]) (25 g)	o-p-Dichloranilin (0,3 g)	Anilin (0,2 g) usw.

Azoxybenzol nicht auffindbar.

[1]) K. Blaskopf (Diss. Zürich [Wien] 1895, S. 27—29) erhielt mit *verdünnter* HCl und *verdünnter* HBr auch Spuren p-Aminophenol (Reaktionen). Siehe auch meine Ankündigungen, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3697 (1902); **28**, 251, (1895); **31**, 1504, Note (1898). Siehe auch die folgende Mitteilung S. 297 sub I.

[2]) Richtiger o- und p- zusammen 110 g, davon *etwas* mehr als $^3/_4$ para. Versuch zur Erklärung der Bildung von Anilin und Dichloranilin siehe nachstehende Mitteilung S. 298.

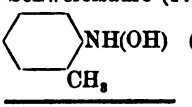
Digitized by Google

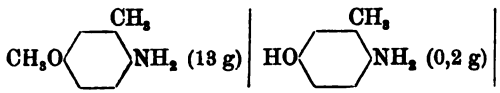
P. Griess[1]) erhielt neben Para- auch Orthochloranilin, wies dies aber nur durch „qualitative Reaktionen" nach; über die Ausbeute ist nichts angegeben. Deshalb wurde bei obigen Versuchen das o-Chloranilin in größeren Mengen abgeschieden und sowohl als solches (durch Destillation) als in Form krystallisierter Abkömmlinge in reinem Zustand isoliert.

o-Tolylhydroxylamin $C_6H_4(CH_3).NH(OH)$ und o-Tolylazid $C_6H_4(CH_3).N_3$.

V.

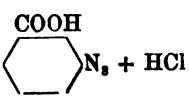
1.

Methylalkohol (1000 ccm) und Schwefelsäure (17 ccm) (30 Tage; Zimmertemperatur) erzeugen aus  (34 g):



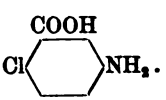
Azoxytoluol (0,7 g) usw.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 313 (1886). Er erhielt aus



Chloraminobenzoesäure. Diese entspricht aber nicht der Formel

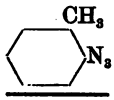
wie Griess irrtümlich angibt, sondern der Formel

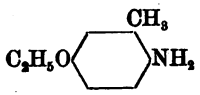
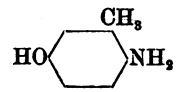


[Bamberger und de Werra, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3711 (1902).] Deshalb mußte bei obigem Versuch mit Sicherheit nachgewiesen werden, daß die neben p-Chloranilin entstehende Base ortho-Chloranilin ist.

Digitized by Google

1a.

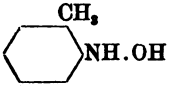
Äthylalkohol (2 Vol.) und Schwefelsäure (1 Vol.) (24 Stunden kalt, dann Wasserbad) erzeugen aus  (20 g):

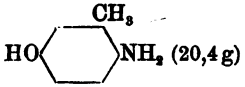
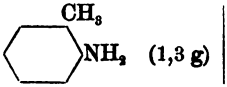
 (4,8 g)	 (1,2 g) usw.	Eine Substanz mit phenolartigen Eigenschaften (sehr wenig).

Auf Azoxytoluol nicht gefahndet.

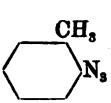
VI.

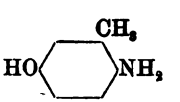
1.

Wäßrige Schwefelsäure (1 : 10 Vol.; 45 Minuten; Wasserbad) erzeugt aus  (61 g):

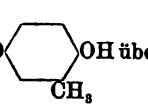
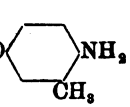
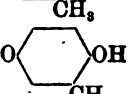
 (20,4 g)	 (1,3 g)	Azoxytoluol (7 g) usw.[1]

1a.

Schwefelsäure (Konzentration ?) erzeugt[2] aus  :

 („etwas").

---

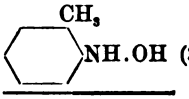
[1]) Vermutlich ist  übersehen, denn  gibt mit kochender verdünnter H_2SO_4 gegen 10 Proz.  [Bamberger, diese Annalen **390**, 137 (1912)]. Vgl. S. 283.

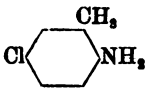
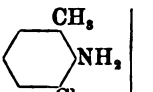
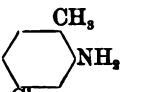
[2]) Friedländer und Zeitlin, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 192 (1894).

Digitized by Google

VII.

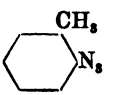
1.

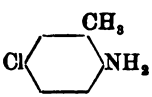
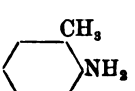
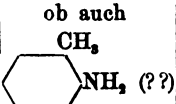
Konz. Salzsäure (bei 0° gesättigt; 30 Tage; Temp. beim Eintragen nie über −4°, dann Winterkälte) erzeugt[1]) aus  (30 g):

 (gegen 13 g)	 (fast 0,3 g)	 (gegen 1 g; geschätzt)	Azoxytoluol (0,2—0,3 g) usw.

1a.

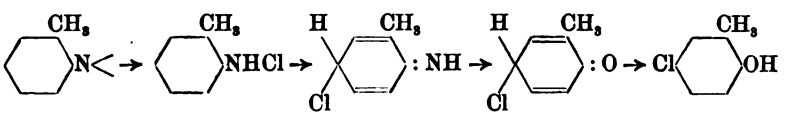
Konz. Salzsäure (bei 0° gesättigt; bei 0° eingetragen, 2 Stunden turbiniert, dann 8 Tage an kühlem Ort) erzeugt aus

 (120 g):

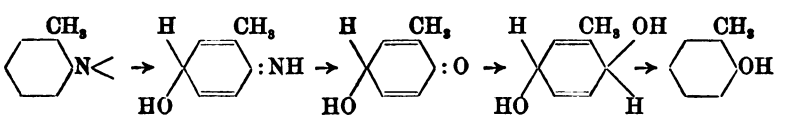
 (100—110 g)		ob auch  (??) usw.	h enolgeruch[2]) Azoxytoluol nicht auffindbar

[1]) Siehe die folgende Mitteilung sub V.

[2]) Ob das spurenweis entstehende Phenol Chlorkresol



oder o-Kresol:



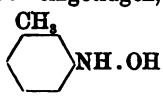
ist, war nicht zu entscheiden. Theoretisches darüber S. 293, 294. Siehe Cadgène, Diss. Zürich 1903, S. 82, 83.

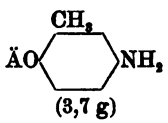
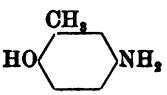
Digitized by Google

m-Tolylhydroxylamin $C_6H_4(CH_3).NH.(OH)$ und m-Tolylazid $C_6H_4(CH_3)N_3$.

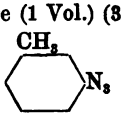
VIII.

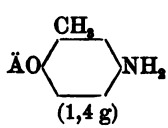
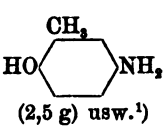
1.

Alkohol (900 ccm) und Schwefelsäure (15 ccm) (bei 0° eingetragen, dann 15 Tage im Dunkeln aufbewahrt) erzeugen aus  (30,7 g):

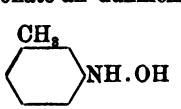
 (3,7 g)	 (sehr wenig, Reaktionen)	m-Azoxytoluol (3,4 g)

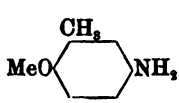
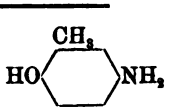
1a.

Alkohol (2 Vol.) und Schwefelsäure (1 Vol.) (3 Tage kalt, dann $1^1/_2$ Stunden Wasserbad) erzeugen aus  (10 g):

 (1,4 g)	 (2,5 g) usw.[1])	Auf Azoxytoluol nicht gefahndet

1'.

Methylalkohol (300 ccm) und Schwefelsäure (5 ccm) (bei 0° eingetragen, dann 3 Monate an dunklem Ort aufbewahrt) erzeugen aus  (32 g):

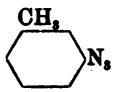
 (mehr als 10 g)	 (wenig)	Azoxytoluol

[1]) Siehe S. 293, 294.

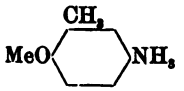
Digitized by Google

1'a.

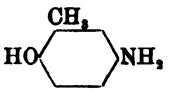
Methylalkohol (2 Vol.) und Schwefelsäure (1 Vol.) (5 Stunden Zimmerwärme, dann 3 Stunden erwärmt) erzeugen aus



(8 g):



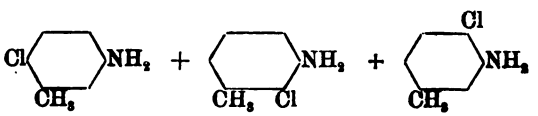
(mehr als 1,7 g)



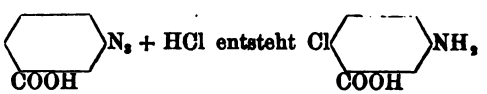
(2,6 g) usw.

Eine phenolartige Substanz (sehr wenig). Auf Azoxytoluol nicht gefahndet.[1])

[1]) Aus entstehen:

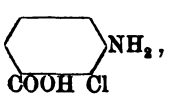


[Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3698, 3719 (1902)]; aus



[Griess, Ber. d. d. chem. **19**, 316 (1886)]

[Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3699, 3719 (1902)]. Vielleicht auch



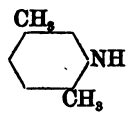
das übersehen sein mag (?). Dann wäre die Analogie zwischen R.NH.OH und R.N_3 auch in dieser Beziehung vollständig.

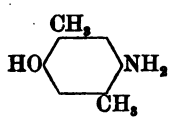
Digitized by Google

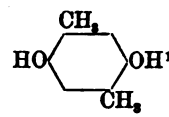
Xylylhydroxylamin $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{5}{N}H.(OH)$ und Xylylazid $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{5}{N}_3$.

IX.

1.

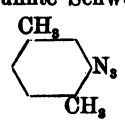
Verdünnte Schwefelsäure (1 : 10 Vol.) (kochend, 35 Minuten erzeugt aus  (3,8 g):

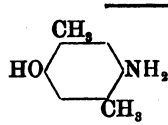

(2 g)

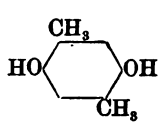

(1,1 g)

Wenig p-Azoxyxylol usw.

1a.

Verdünnte Schwefelsäure (1 : 3 Vol.) (15 Stunden gekocht) erzeugt aus  (10 g):


(4,1 g)

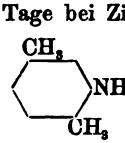

(2,1 g) usw.

Azoxyxylol nicht auffindbar

X.

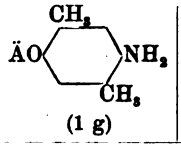
1.

Alkohol (175 ccm von 96prozentigem) und Schwefelsäure (2,5 ccm (erst gekühlt, dann 3 Tage bei Zimmerwärme) erzeugen aus

 (5 g):

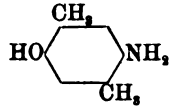
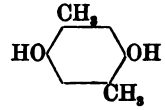
[1]) Läßt man 5 Wochen bei Zimmerwärme stehen, so ist die Menge des Xylohydrochinons viel geringer (siehe Marie Baum, Diss. Zürich 1899, S. 31—33). Es entsteht vermutlich durch Hydrolyse des Aminoxylenols. Näheres S. 283; siehe auch S. 274 sub XIX, 1a. Über diese Hydrolyse siehe Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3609 (1900) und diese Annalen **390**, 136 (1912).

Digitized by Google



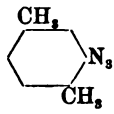
(1 g)

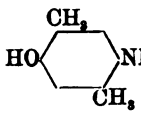
Azoxyxylol (1,5 g)

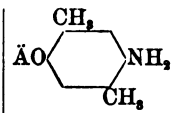
Etwas  sowie  wohl übersehen?

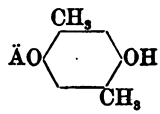
1a.

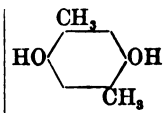
Alkohol (2 Vol.) und Schwefelsäure (1 Vol.) (5 Stunden Zimmertemperatur, dann 2 Stunden schwach erwärmt) erzeugen aus

 (15 g):

 (5,2 g)

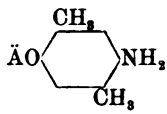
 (4,6 g)

 (0,5 g)

 (0,15 g)

Auf Azoxyxylol nicht gefahndet.

Vielleicht entstehen die geringen Mengen Xylohydrochinon (0,15 g) durch Hydrolyse aus dem Hauptprodukt, dem Aminoxylenol. Die Hydrolyse von

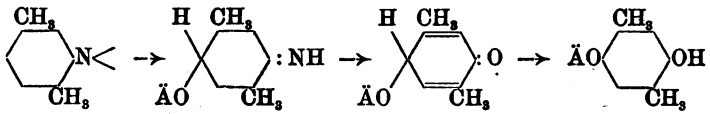


mit der gleichen Schwefelsäure (2 : 1 Vol.) ist leider nicht versucht worden.

p-Xylohydrochinon wird durch sie etwa zur Hälfte in den Monoäthyläther (und spurenweis Diäthyläther?) verwandelt.[1]) Ob letzterer bei obigem Versuch in folgender Weise entsteht:

[1]) J. Brun, Diss. Zürich 1902, S. 58. Siehe dort (S. 59—62) auch Bildung von Hydrochinonmono- und -diäthyläther aus Hydrochinón, Alkohol und Schwefelsäure. Ferner Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2041 (1903); **40**, 1936 (1907) und O. Horber, Diss. Zürich 1906, S. 57 bis Schluß, und E. Bamberger, diese Annalen **257**, 9 (1890).

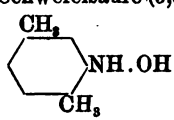
Digitized by Google

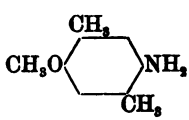


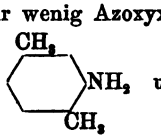
oder durch nachträgliche Ätherifizierung von Xylohydrochinon, ist unentschieden.

Die Ergebnisse von 1 und 1a sind erheblich voneinander verschieden — besonders in Bezug auf p-Aminoxylenol, das bei 1 gar nicht, bei 1a in beträchtlicher Menge, sogar als Hauptprodukt aufgefunden wurde. Eine Wiederholung der Versuche unter gleichartigeren Bedingungen würde die Ursache vielleicht aufdecken. Bei 1a (sehr viel Aminoxylenol) war die relative Menge der Schwefelsäure erheblich größer, aus welchem Grund sie sich wohl als solche anlagerte.[1])

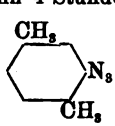
1'.

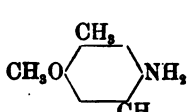
Methylalkohol (222 ccm) und Schwefelsäure (5,5 ccm) (3 Wochen bei Zimmerwärme) erzeugen aus  (11,1 g):

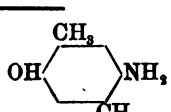

(fast theoret. Menge)

Sehr wenig Azoxyxylol und  usw.

1'a.

Methylalkohol (2 Vol.) und Schwefelsäure (1 Vol.) (5 Stunden Zimmertemperatur, dann 4 Stunden erwärmt) erzeugen aus  (5 g):


(2,5 g)


(0,2 g) usw.

Auf Azoxyxylol nicht gefahndet

[1]) Siehe S. 280 sowie 235—242.

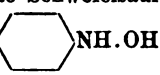
Digitized by Google

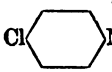
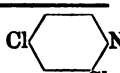
Bei X, 1a (Äthylversuch) entsteht aus Xylylazid sehr viel Aminoxylenol, bei X, 1'a (Methylversuch) dagegen sehr wenig, obwohl die Reaktionsbedingungen in beiden Fällen wesentlich gleich waren.

p-Chlorphenylhydroxylamin $C_6H_4.Cl.NH.(OH)$ und p-Chlorphenylazid $C_6H_4.Cl.N_3$.

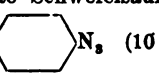
XI.

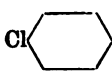
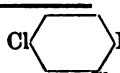
1.

Verdünnte Schwefelsäure (1 : 5 Vol.) (40—50°; 25 Minuten) erzeugt aus  (10 g):

 (1,2 g)	 (0,45 g)	p-Dichlorazoxybenzol (5 g)[2]	Spuren Anilin usw.

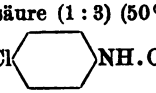
1a.

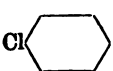
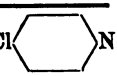
Verdünnte Schwefelsäure (1 : 5 Vol.) (15 Stunden gekocht) erzeugt aus  (10 g):

 (0,9 g)	 (0,45 g)	Spuren Anilin usw.	Dichlorazoxybenzol nicht auffindbar.

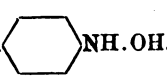
XII.

1.

Verdünnte Salzsäure (1 : 3) (50°, 20 Minuten) erzeugt[3] aus  (5,5 g):

 (2,4 g)	 (0,7 g)	p-Dichlorazoxybenzol (1,5 g) usw.

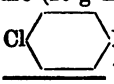
[1]) Versuch zur Erklärung von dessen Bildung siehe nachstehende Mitteilung.

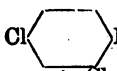
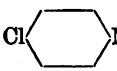
[2]) Entsteht oft „unter der Hand" aus  Bamberger, Büsdorf und Szolayski, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 212 (1899).

[3]) Siehe die folgende Mitteilung sub X 1—3.

Digitized by Google

1a.

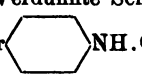
Verdünnte Salzsäure (20 g konz. Säure + 40 H_2O; 22 Stunden gekocht) erzeugt aus  (5 g):

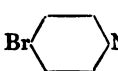
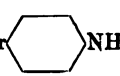
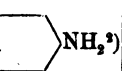
 (1,8 g)	 (0,45 g)	Dichlorazoxybenzol nicht auffindbar

p-Bromphenylhydroxylamin $C_6H_4.Br.NH(OH)$ und p-Bromphenylazid $C_6H_4.Br.N_3$.

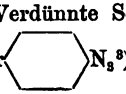
XIII.

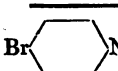
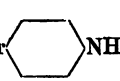
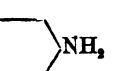
1.

Verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) (40—50°; 15 Minuten) erzeugt aus  (10 g):

 (0,3 g)[1]	 (2,4 g)	 (wenig)	p,p'-Dibromazoxybenzol (gegen 5 g)

1a.

Verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) (15 Stunden gekocht) erzeugt aus  (3 g):

		 (sehr wenig; Reaktionen)	Dibromazoxybenzol nicht auffindbar

[1]) Versuch zur Erklärung seiner Bilduug nachstehende Mitteilung.

[2]) Kurz von mir erwähnt diese Annalen 420, 164 (1920). Struktur wahrscheinlich, aber unbewiesen.

[3]) Friedländer und Zeitlin konnten daraus bei Behandlung mit Schwefelsäure keine „charakterisierbaren Produkte erhalten" [Ber. d. d. chem. Ges. 27, 193 (1894)].

[4]) Gewichte nicht bestimmt.

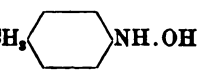
Digitized by Google

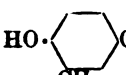
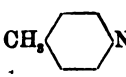
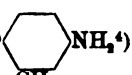
Im Folgenden werden die para-methylierten Arylhydroxylamine und Arylazide behandelt; sie unterscheiden sich von den bisher besprochenen durch die Fähigkeit[1]), in Iminochinole und Chinole bzw. deren Äther überzugehen.

p-Tolylhydroxylamin $C_6H_4.(CH_3).NH.OH$ und p-Tolylazid $C_6H_4.(CH_3).N_3$.

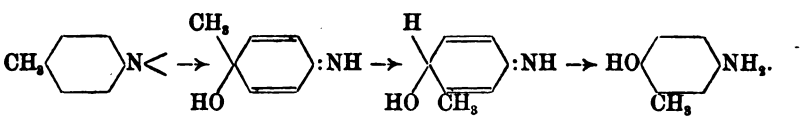
XIV.

1.

Verdünnte Schwefelsäure (1 : 10 Vol.) (40 Minuten; Wasserbad) erzeugt aus  **(14,5 g)[2]):**

 (9 g)	 (fast 2 g)	p-Azoxytoluol (gegen 0,9 g)	Kresol[3]) (äußerst wenig)	 (Spuren; Reaktionen)

Die Spuren von Aminokresol entstehen offenbar in grundsätzlich gleichartiger Weise wie das Hauptprodukt, Toluhydrochinon, durch Umlagerung[5]) des als erstes Reaktionsprodukt nachgewiesenen Iminotoluchinols (siehe XIVa, 1 und 1a):



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3608 (1900).

[2]) Diese Annalen **390**, 179 (1912); Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 247; **35**, 3700 (1902).

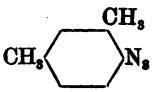
[3]) Siehe Ber. d. d. chem. Ges **28**, 246 (1895).

[4]) Siehe Tabelle B XIX1, 1a sowie XIXa, 1. Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 246 (1895).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3608 (Schluß), 3622, 3647 (1900). Siehe auch Tabelle B XIX1.

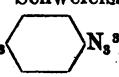
Digitized by Google

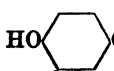
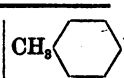
Daß letztere Umlagerung „stets nur in äußerst geringem Betrag stattfindet", ist seinerzeit nur für Arylhydroxylamine angegeben[1]); für Xylylazid

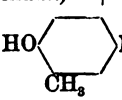


trifft die Bemerkung nicht unter allen Umständen zu[2]), wie Versuch XIX 1a zeigt.

1a.

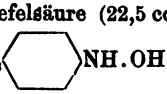
Verdünnte Schwefelsäure (1 : 3 Vol.) (2 Stunden gekocht) erzeugt aus  [3]) (5 g):

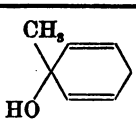
 (1 g)	 (gegen 0,4 g, geschätzt)	Spuren von Kresol (Geruch) usw.	Auf Azoxytoluol nicht gefahndet.

Aminokresol  nicht auffindbar.

XIVa.

1.

Verdünnte Schwefelsäure (22,5 ccm + 450 H_2O) (14 Stunden, 18°) erzeugt aus  [4]):

 : O (11—12 g).

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3608 sub 6, 3622, 3647 am Schluß.

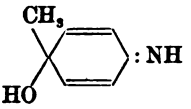
[2]) Siehe unten Tabelle B XIX 1a.

[3]) Friedländer und Zeitlin, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 192 (1894), untersuchten das Verhalten von ortho-, nicht aber von para-Tolylazid gegen H_2SO_4, sonst hätten sie vermutlich die für p-methylierte Arylhydroxylamine und, wie ich jetzt hinzufüge, p-methylierte Arylazide charakteristische „Hydrochinonumlagerung" vor mir entdeckt.

[4]) Diese Annalen **390**, 164 (1912).

Digitized by Google

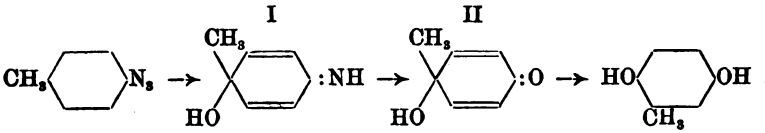
Ein bei 0° durchgeführter Versuch ergibt, daß



als Zwischenprodukt entsteht.[1])

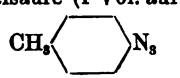
1a.

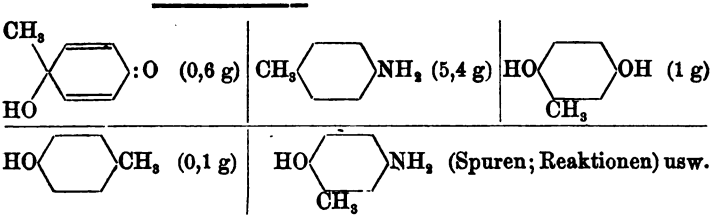
Die Versuche XIVa, 1 und 1a dienen zur Ergänzung von XIV 1 und 1a: sie sollen zeigen, daß das dort erhaltene Toluhydrochinon durch Umlagerung aus Toluchinol und dieses aus Iminotoluchinol hervorgeht:



Daher wurde nur auf den Nachweis von I und II hingearbeitet: I verwandelte man durch kochendes Wasser in II und isolierte dies in reinem Zustand. Die übrigen Stoffe wurden — sozusagen — unabsichtlich aufgefunden.[2])

Theoretisches über die Bildung von Iminotoluchinol, Toluchinol und Toluhydrochinon (XIV und XIVa) findet man auch bei XIX sub 1a.

Schwefelsäure (1 Vol. auf $1^3/_4$ Vol. H_2O) (11 Stunden; 50—70°) erzeugt aus  (22 g):



Irgendwelche Anzeichen für das Vorhandensein von p-Azoxytoluol ergaben sich nicht.

[1]) A. a. O. 166.

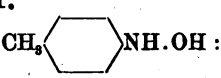
[2]) Siehe XIXa, 1a.

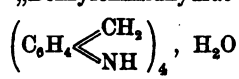
Digitized by Google

Der Versuch diente lediglich zum Nachweis der Bildung von Iminotoluchinol und Toluchinol. Es lag ein Gemisch von beiden vor, das nur Spuren Toluchinol enthielt. Man verwandelte das Iminochinol durch kochendes Wasser in das Chinol und isolierte dieses in reinem Zustand.

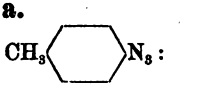
XV.

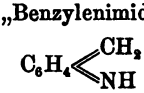
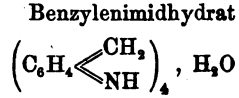
1.

Schwefelsäure erzeugt[1]) aus  :

„Benzylenimid“	„Benzylenimidhydrat“
	

1 a.

Schwefelsäure erzeugt aus  :

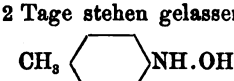
„Benzylenimid“	Benzylenimidhydrat
	

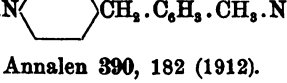
Ob die „Benzylenimide“ und deren „Hydrate“ der Versuche 1 und 1a identisch sind, ist bei der armorphen Beschaffenheit dieser Basen schwer zu sagen. Ich gedenke in der späteren Experimentalmitteilung auf diese Frage zurückzukommen. Jedenfalls gilt auch für 1a meine frühere Bemerkung über die aus p-Tolylhydroxylamin erhaltenen Basen.[2])

XVI.

1.

p-Nitrotoluol und Schwefelsäure[3]) (in 1 Stunde bei −3 bis −4° eingetragen, dann 2 Tage stehen gelassen) erzeugen aus

 (4 g):

 (5 g) usw.

[1]) Diese Annalen **390**, 182 (1912).

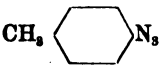
[2]) A. a. O. 183.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 65 (1901); diese Annalen **390**, 186 (1912)

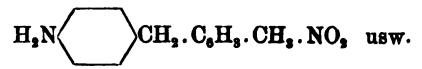
Digitized by Google

1a.

p-Nitrotoluol und Schwefelsäure (in 40 Minuten bei 0° eingetragen, dann 24 Stunden bei Zimmerwärme) erzeugen aus



(4 g):



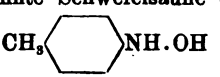
usw.

Auf Azoxytoluol nicht geprüft.

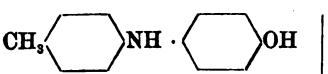
XVII.

1.

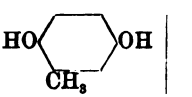
Phenol und verdünnte Schwefelsäune (1 : 3 Vol.) (20 Minuten erhitzt) erzeugen[1]) aus



(4,95 g):



(3,4 g)



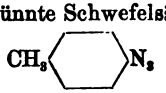
Azoxytoluol

anscheinend von beiden wenig

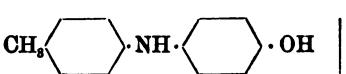
Auf p-Toluidin nicht geprüft.

1a.

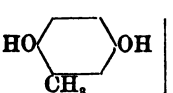
Phenol und verdünnte Schwefelsäure (1 : 3 Vol.) (2 Stunden gekocht) erzeugen aus



(6 g):



(etwa 4 g)



(0,3 g)

Etwas p-Toluidin

Auf Azoxytoluol nicht geprüft.

Das Hauptprodukt, p-Oxyphenyl-p-tolylamin, entsteht (neben sehr viel Harz) in ganz geringer Menge auch beim trocknen Erhitzen von p-Tolylazid und Phenol.

---

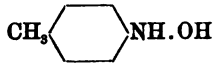
[1]) Diese Annalen **390**, 188 (1912).

Digitized by Google

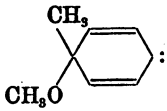
XVIII.

1.

Methylalkohol (1200 ccm) und Schwefelsäure (30 ccm von 100 Proz.) (bei 0° eingetragen, dann 24 Stunden bei 10—20°) erzeugen aus

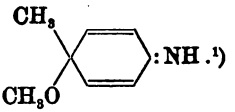


(120 g):



(6,2 g) | p-Toluidin (3 g) | Azoxytoluol (65 g) usw.

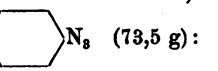
Der Toluchinolmethyläther entsteht während der Verarbeitung aus dem Iminochinoläther



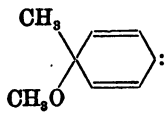
[1])

1a.

Methylalkohol (230 ccm gemischt mit 100 ccm H_2SO_4 von 100 Proz.) (10 Stunden bei 13—22°, dann 2 Tage bei 25—30°) erzeugen aus



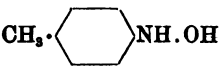
(73,5 g):



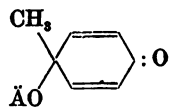
(2,5 g)[1] | p-Toluidin (0,85 g) usw. | Auf Azoxytoluol nicht gefahndet.[2])

1′.

Äthylalkohol (1250 ccm und 35 g H_2SO_4 von 100 Proz.) (0°, dann 15°; dann 15 Stunden bei Zimmerwärme) erzeugen aus



(150 g):



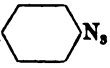
(10,9 g) | p-Toluidin (11,9 g) | Azoxytoluol (78 g) usw.

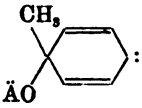
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 40, 1919, 1928 (1907) und diese Mitteilung sub XIX 1 und sub XX 1′a und 1″a.

[2]) Nur flüchtig durchgeführter Versuch, bei dem es sich nur um die Darstellung des reinen Chinoläthers handelte.

Digitized by Google

1'a.[1])

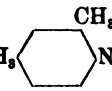
Äthylalkohol (370 ccm und 170 ccm H_2SO_4 von 100 Proz.) (erst 8—17°, dann 10 Stunden 10—20°, dann 40 Stunden 25—30°) erzeugen aus  (120 g):

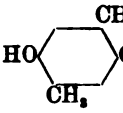
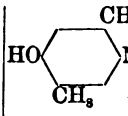
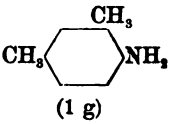
 (4 g)	p-Toluidin (2,2 g) usw.	Auf Azoxytoluol nicht gefahndet

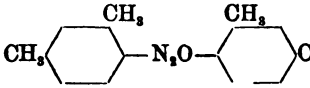
Xylylhydroxylamin $C_6.H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{N}H.(OH)$ und Xylylazid $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{N}_3$.

XIX.

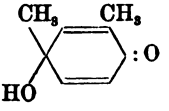
1.

Verdünnte Schwefelsäure (1 : 10 Vol.) (20 Minuten, Wasserbad) erzeugt[2]) aus  (10 g):

 (4 g)	 (Spuren)	 (1 g)

Azoxyxylol  (0,4 g) usw.

Das Xylohydrochinon ist ein Umlagerungsprodukt des Xylochinols

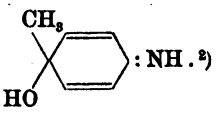


[1]) Nur flüchtig durchgeführt, da es sich nur um die Darstellung des reinen Chinoläthers handelte.

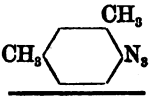
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3644 (1900); diese Annalen **390**, 166 (1912). Oben Tabelle B, XIV 1.

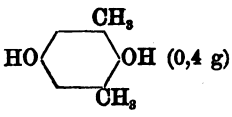
Digitized by Google

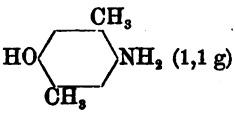
(das bei niederer Temperatur[1]) erhalten wird) und dieses das Produkt der Hydrolyse des Iminoxylochinols

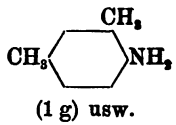


1a.

Verdünnte Schwefelsäure (1 : 3 Vol.) (6 Stunden gekocht) erzeugt aus  (60 g)[3]):







(1 g) usw.

Geruch nach Xylenol. Auf Azoxyxylol nicht gefahndet.

Die reichliche Bildung von Aminoxylenol bei XIX 1a — zum Unterschied von XIX 1 sowie XIV 1 und 1a — ist auffallend[4]) und aus Mangel an ausreichendem Beobachtungsmaterial mit Sicherheit schwer zu erklären. Vielleicht ist folgende, mit allem Vorbehalt wiedergegebene Deutung zulässig:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3647 (1900), wo auch die vermutliche Umlagerung des Iminoxylochinols in Aminoxylenol erwähnt ist. Über ersteres Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3886 (1902).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3886 (1902) und die dortigen Zitate und Tabelle B, XX 1'a und 1''a.

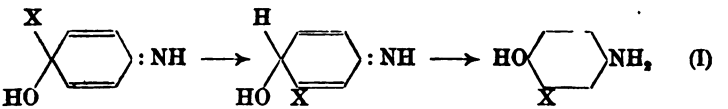
[3]) Zu diesem im Sommer 1894 ausgeführten Versuche wurde „technisches" Xylidin verwendet.

Korrektur-Nachtrag. Bei Wiederholung mit einem aus *reinem* Xylidin dargestelltem Xylylazid (H_2SO_4 = 1 : 4 Vol. H_2O) war kein Aminoxylol nachweisbar. Damit entfällt die Deutung der Entstehung erheblicher Mengen dieser Verbindung bei Anwendung von H_2SO_4 (1 : 3 Vol. H_2O).

[4]) Siehe Tabelle B, XIV 1. Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3608 sub 6; 3609, 3647 am Schluß (1900).

Digitized by Google

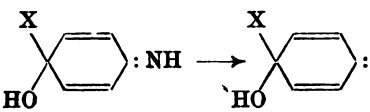
Die Fähigkeit der tertiären Iminochinole zur Umlagerung in p-Aminophenole[1])



(I)

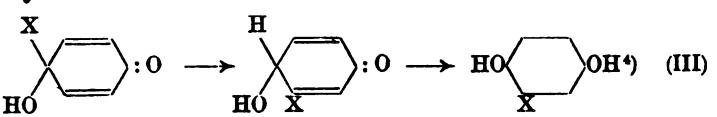
ist zwar bisher nicht direkt erwiesen, aber gleichwohl kaum zu bezweifeln, da der Übergang von p-substituierten Arylhydroxylaminen in p-Aminophenole ohne diese Annahme kaum verständlich ist und letzterer Vorgang überdies das getreue Abbild der direkt nachgewiesenen Umlagerung der Chinole in Hydrochinone[2]) ist.

Die Wirkung der verdünnten Schwefelsäure auf Iminochinole ist nun zweierlei Art. Entweder Umlagerung [obige Gleichung (I)] oder die längst festgestellte Hydrolyse zu Ammoniak und Chinolen:



(II)

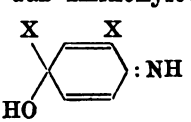
der sich die bekannte Isomerisation der Chinole zu Hydrochinonen:



(III)

unter bestimmten Bedingungen anschließt.

Es scheint nun, daß Iminoxylochinol



---

[1]) Siehe XIV 1 auch Note 7. Ber. d. d. Ges. **33**, 3608 (am Schluß) auch 3647 (1900).

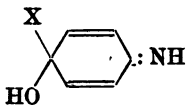
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3615, 3618, 3641, 3652, 3654; diese Annalen **390**, 163, 180 (1912).

[3]) Ber. d. d. Ges. **33**, 3607, 3636, 3647 (1900); diese Annalen **390**, 163, 165, 166 (1912).

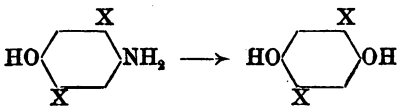
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3615, 3618, 3641, 3652, 3654; diese Annalen **390**, 163, 180 (1912).

Digitized by Google

durch eine verhältnismäßig starke Schwefelsäure (1:3) der Umlagerung I leicht — viel leichter als Iminotoluchinol

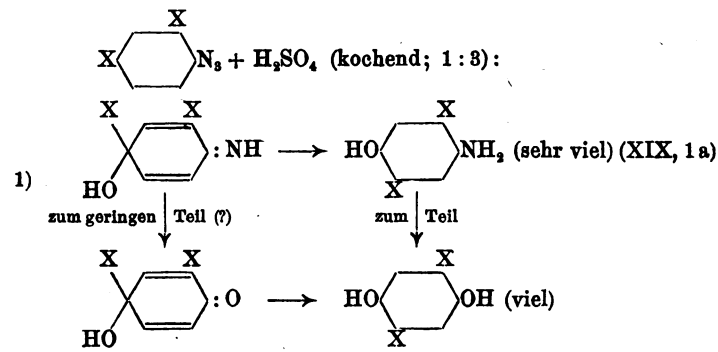


— unterliegt, während die verdünntere Säure (1:10) in verschwindendem Grad zwar die gleiche Wirkung ausübt, zur Hauptsache aber die Entstehung von Xylochinol (II) und weiterhin die von Xylohydrochinon (III) herbeiführt. In äußerst geringem Betrag mag letzteres auch auf die früher nachgewiesene Hydrolyse des Aminoxylenols



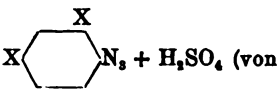
zurückzuführen sein[1]) — ein Vorgang, der selbstredend auch bei Verwendung der stärkeren Säure (1:3) nicht ausgeschlossen ist.

Beim Iminotoluchinol spielt sich die Reaktion 1 nicht oder nur spurenweis ab. Es erliegt unter der Einwirkung 100° heißer oder kochender, verdünnter Schwefelsäure — gleichviel, ob sie stärker (1:3) oder schwächer (1:10) ist — der Hydrolyse zu Toluchinol und nachfolgender Umlagerung zu Toluhydrochinon (II, dann III). So, wie ich sie auffasse, lassen sich die Vorgänge folgendermaßen, symbolisch darstellen:



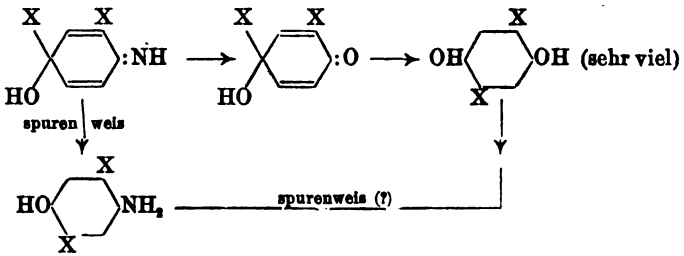
[1]) Diese Ann. **390**, 136 (1912).

Digitized by Google

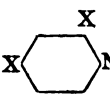


$+ H_2SO_4$ (von 100°; 1 : 10):

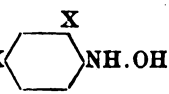
2)



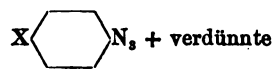
Dieser Versuch ist nicht mit



sondern mit

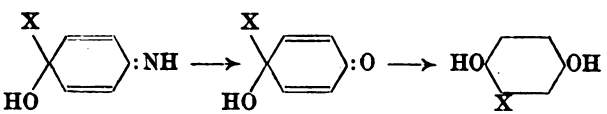


ausgeführt (XIX 1, siehe auch XIV 1, 1a).



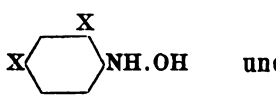
$+$ verdünnte H_2SO_4 (kochend):

3)

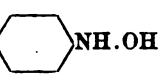


(XIV 1a und 1; siehe auch XIVa, 1 und 1a).

Diese, durch Versuche mit reinem Xylo- und Toluiminochinol kontrollierbare Deutung der Beobachtungen gilt nicht nur für Xylyl- und Tolylazid, sondern ebenso für die entsprechenden Arylhydroxylamine



und

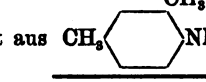


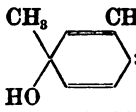
(XIV, 1; XIVa, 1; XIX, 1; XIXa, 1), denn aus Arylaziden und Arylhydroxylaminen entsteht ja als erstes (als solches nachweisbares) Reaktionsprodukt, wie aus dieser Mitteilung hervorgeht, das nämliche tertiäre Iminochinol.

Digitized by Google

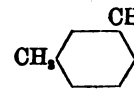
XIXa.

1.

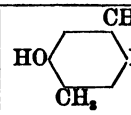
Verdünnte Schwefelsäure (17,5 g H_2SO_4 + 350 H_2O) (8—10 Tage 22—25°) erzeugt aus  (35 g)[1]:



+ H_2O (22 g rein)



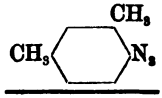
(6 g)

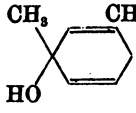


Azoxyxylol (2,5 g) | (Spuren; Reaktionen) | Spuren Azoxylol ? usw.

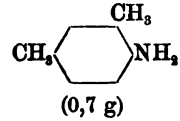
Es entstand ein Gemisch von Iminoxylochinol und Xylochinol, das in letzteres umgewandelt und als solches isoliert wurde.

1a.

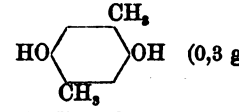
Verdünnte Schwefelsäure (1 + 2 Vol. H_2O) (11 Stunden; 65°) erzeugt aus  (10 g)[2]:



(1,2 g)



(0,7 g)



(0,3 g) (als Xylochinon isoliert)

Amorphe Säuren und Basen | Xylenol (Geruch und Eisenreaktion) usw.

Der nur oberflächlich durchgeführte Versuch war lediglich zum Nachweis des Iminoxylochinols und des Xylochinols bestimmt. Das Gemisch, in dem ersteres weitaus vorherrschte, wurde in Xylochinol übergeführt und dieses als solches in reiner Form abgeschieden.

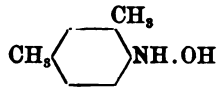
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3648 (1900); **35**, 3886 (1902).

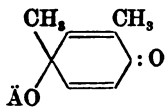
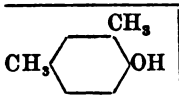
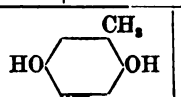
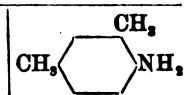
[2]) Die Versuche XIXa, 1 und 1a sind eine Ergänzung von XIX 1 und 1a und nur ausgeführt, um zu zeigen, daß das dort erhaltene Xylohydrochinon ein Produkt der Umlagerung von Xylochinol ist. Auch hier gilt die Bemerkung XIVa, 1 und 1a. Vermutlich entsteht auch bei XIXa, 1a Aminoxylenol, wie bei XIXa, 1.

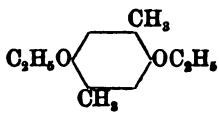
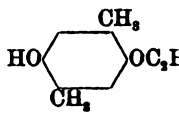
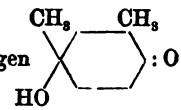
Digitized by Google

XX.

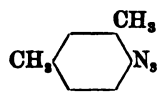
1.

Äthylalkohol (900 ccm) und Schwefelsäure (30 ccm) (3 Stunden Wasserbad) erzeugen[1]) aus  (100 g):

 (30 g)		m-Xylorcindiäthyl-äther (7 g)[2])	m-Xylorcinmono-äthyläther (0,15 g)[3])
 (0,2 g)	 (ganz wenig)	Azoxyxylol (5 g)	 (Geruch) usw.

Vermutlich entsteht auch  (und etwas  ?).[3]) Auch mögen geringe Mengen  übersehen sein.

1a.

Äthylalkohol (2 Vol.) und Schwefelsäure (1 Vol.) (50—60 Stunden bei Zimmerwärme, zuletzt noch bei 30—35°) erzeugen[4]) aus  (200 g):

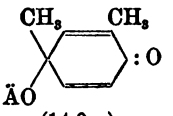
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1906—1917 (1907). Die mit Xylylhydroxylamin und H_2SO_4-haltigem C_2H_5OH bzw. $CH_3(OH)$ beschriebenen Versuche, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1918—1928 und 1928 bis 1932 (1907); siehe auch **40**, 1906 (1907), sind Ergänzungen des obigen Versuchs und wurden angestellt, um den oben (XX, 1) nicht gefaßten Iminochinoläther zu isolieren. Es ist unnötig, sie hier nochmals anzuführen.

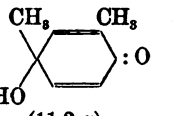
[2]) Umlagerungsprodukte des Xylochinoläthers a. a. O. S. 1910.

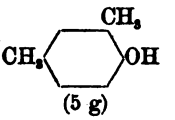
[3]) a. a. O. S. 1910.

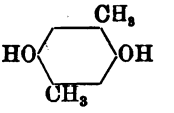
[4]) Siehe auch XX 1'a und 1''a.

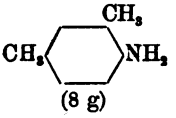
Digitized by Google

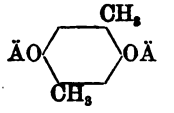

(14,9 g)


(11,2 g)


(5 g)

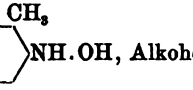
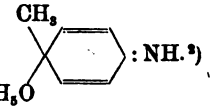

(3,2 g)


(8 g)


usw.

Auf Azoxyxylol nicht gefahndet.

Daß zum Unterschied von 1 bei 1a die Umlagerungsprodukte des Xylochinoläthers, die Äther des Xylorcins fehlen, dürfte an den wesentlich anderen Bedingungen des Versuches 1a liegen (weniger hohe Temperatur). Bei diesem war die relative Konzentration der Schwefelsäure erheblich größer, aus welchem Grunde sie sich wohl auch (z. T.) als solche anlagerte[1]) und die Bildung des Xylochinols bewirkte, das bei 1 nicht aufgefunden wurde.

Auch aus  , Alkohol und sehr konzentrierter Schwefelsäure entsteht etwas Xylochinol neben  [2])

Die folgenden zwei Versuche 1'a und 1''a sind Ergänzungen von XX 1a, zum *direkten* Nachweis von Iminoxylochinoläther bestimmt und daher zur Einschränkung der Hydrolyse unter Anwendung besonders konzentrierter Schwefelsäure ausgeführt.

1'a.

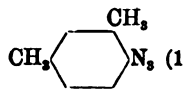
Methylalkohol (2 Vol.) und Schwefelsäure (1 Vol. von 99,9 Proz.) (26 Stunden bei 12—17°, später 20—25°) erzeugen[3]) aus

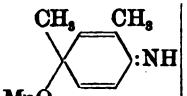
[1]) Siehe auch S. 279 und Tabelle A. IV Nr. 5.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 40, 1927 (1907).

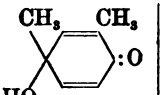
[3]) Da es lediglich auf die Isolierung des Iminoxylochinoläthers ankam (siehe S. 268 Note 2), wurden die außer diesem entstehenden Verbindungen nur ganz flüchtig untersucht; vermutlich entstehen hier die gleichen bzw. analogen Stoffe wie bei XX 1a. Vom Chinol dürfte viel mehr als die isolierten 1,4 g erzeugt sein.

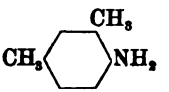
Digitized by Google


(110 g):


(11 g)

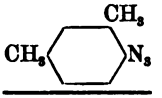
(27 g)

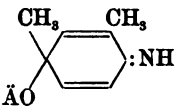

(1,4 g)

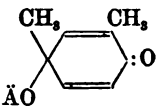

(3,2 g) usw.

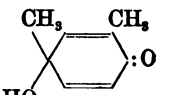
Auf Azoxyxylol nicht gefahndet.

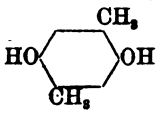
1″a.

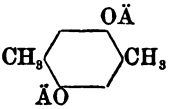
Äthylalkohol (2 Vol.) und Schwefelsäure (1 Vol. von 100 Proz.) (18 Stunden bei etwa 20°)[1]) erzeugen aus  (140 g):

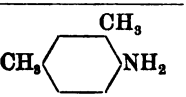

(9,2 g)


(14 g)


(1,5 g)


(0,05 g + 0,02 g Xylochinon)


(0,35 g)

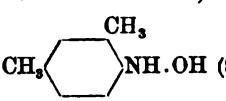

(3,1 g) usw.

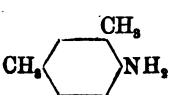
Azoxyxylol nicht auffindbar.

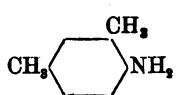
XXI.

1.

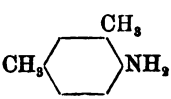
Konz. Salzsäure (bei 0°) gesättigt) (bei -3 bis $-5°$ eingetragen, dann 2 Wochen im Eisschrank) erzeugt[2]) aus


(85 g):


(32 g)


(29 g)

Azoxyxylol (7 g) usw.


vielleicht übersehen?

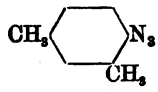
[1]) Einmal stieg die Temperatur auf 37°.

[2]) Siehe die folgende Mitteilung sub VIII 1.

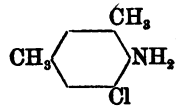
Digitized by Google

1a.

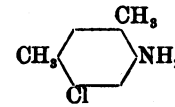
Konz. Salzsäure (bei 0° gesättigt) (bei 0° eingetragen, dann 4 Wochen bei Zimmerwärme oder im Eisschrank?) erzeugt aus



(12 g):



(4,1 g)

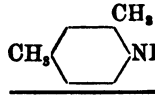


(6,4 g) usw.

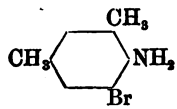
Azoxyxylol nicht beobachtet[1])

2.

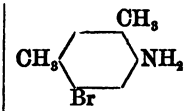
Wäßrige Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) (bei −10° eingetragen, dann 7 Wochen an kühlem, dunkeln Ort) erzeugt[2]) aus



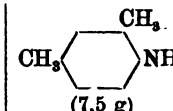
(80 g):



(45 g)



(0,07 g)

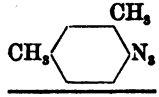


(7,5 g)

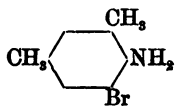
Azoxyxylol (8,2 g) usw.

2a.

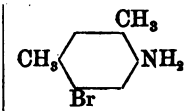
Wäßrige Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) (unter Eiskühlung eingetragen; dann 2 Tage stehen gelassen) erzeugt aus



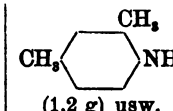
(20 g):



(17,2 g)



(Spuren)



(1,2 g) usw.

Auf Azoxyxylol nicht gefahndet.

Aus Tabelle B ist ersichtlich, daß aus Arylhydroxylaminen und Arylaziden unter der Einwirkung schwefel-

[1]) Cadgène, Diss. Zürich 1903, S. 79.

[2]) Siehe die folgende Mitteilung sub VIII 2.

Digitized by Google

säurehaltigen Alkohols neben den normalen Produkten, den Anisidinen[1]), häufig Aminophenole entstehen; derartige Fälle sind angeführt unter: III, 1—1′—1a—1′a; V, 1—1a; VIII, 1—1a—1′—1′a; X, 1—1a; X, 1′a. Man kann dies auf den Wassergehalt der in den bezeichneten Versuchen verwendeten „konzentrierten" Schwefelsäure zurückführen. Wenn aber die Menge des Aminophenols sehr beträchtlich ist oder sogar die des „normalen" Anisidins übertrifft — das ist bei gewissen Aziden[2]) der Fall — so beruht dies vermutlich darauf, daß sich die Schwefelsäure an das Arylazid bzw. das Arylimid $ArN<$ anlagert und das Additionsprodukt — die Sulfaminsäure — während der Verarbeitung durch Wasser hydrolytisch in Schwefelsäure und ein Aminophenol gespalten wird.[3])

Warum die reichliche Aminophenolbildung gerade bei den Aziden und nicht auch bei den Arylhydroxylaminen beobachtet wurde, weiß ich nicht. Die relativ große Konzentration der Schwefelsäure — es wurde bei sämtlichen Arylazidversuchen auf 1 Vol. nur 2 Vol. Alkohol verwendet — kann die *alleinige* Ursache nicht sein, da diese Säure auch in denjenigen Fällen benützt wurde, in denen die Ausbeute an Aminophenolen nur gering war.[4])

Die akzessorische Bildung von Aminophenolen bei nicht p-methylierten Arylhydroxylaminen und Arylaziden und diejenige von Iminochinolen (bzw. Chinolen) bei p-methylierten Arylhydroxylaminen und Arylaziden unter gleichen Umständen — bei Einwirkung schwefelsäurehaltigen Alkohols — betrachte ich als grundsätzlich gleichartige Vorgänge:

---

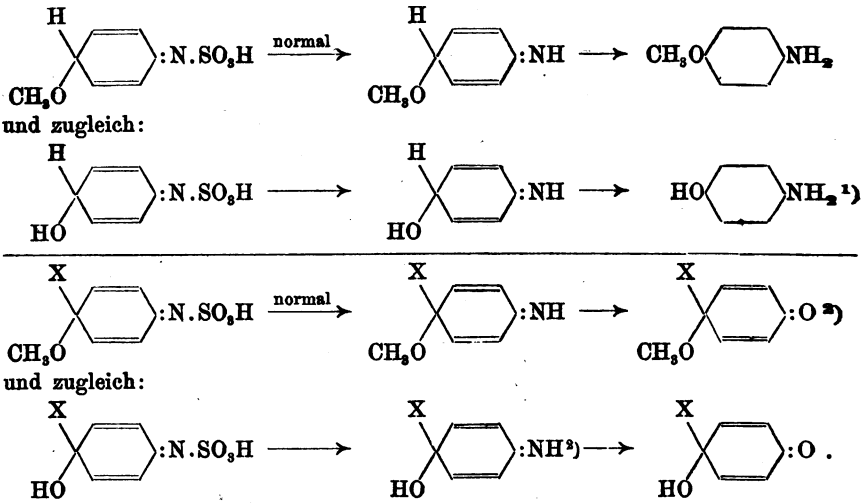
[1]) Siehe Tabelle A, sub III.

[2]) Siehe X, 1a, VIII, 1a und 1′a.

[3]) Siehe die Formeln Tabelle A, II 2; II 1; IV 5.

[4]) Tabelle B, III 1a; III 1′a; X 1′a.

Digitized by Google

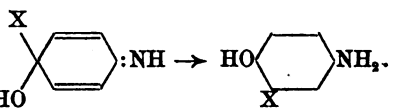


In beiden Fällen lagern sich (normal) $CH_3.OH$ (bzw. $CH_3O.SO_3H$)[3]) und *zugleich* H_2O (bzw. H_2SO_4) als solche an. Daher das Nebeneinander von Iminochinoläther (oder Chinoläther) *und* Iminochinol (oder Chinol) bzw. von Anisidin *und* Aminophenol.

Es scheint, als lagere sich die Schwefelsäure (als solche) leichter an Arylazide — unter Abspaltung von Stickstoff — als an Arylhydroxylamine — unter Abspaltung von Wasser — an.[4]) Gerade aus Aziden sind bisweilen Chinole in beträchtlicher Menge durch Einwirkung schwefelsäurehaltigen Alkohols neben Chinol-

[1]) Siehe Tabelle A, II 2. Über andere Möglichkeiten der Addition von H_2SO_4 siehe Tabelle A, sub I, II, IV.

[2]) Siehe Tabelle A, IV sub 1—5, besonders 5 und Tabelle B, XX 1a, 1'a und 1''a. Das tertiäre Iminochinol kann sich anscheinend analog dem tertiären Chinol umlagern zu Homologen des p-Aminophenols:

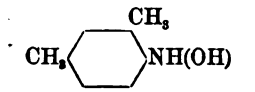


[3]) Siehe Tabelle A, III 2, 4 und IV 4.

[4]) Siehe übrigens die Bemerkung S. 249 über den Einfluß des glücklichen Zufalls bei Auffindung gewisser Nebenprodukte.

Digitized by Google

äthern und ebenso unter gleichen Bedingungen Aminophenole neben Anisidinen erhalten worden.[1]) Aus



und schwefelsäurehaltigem Äthylalkohol wurde neben Iminochinoläther und Chinoläther sehr wenig Chinol und bei Verwendung von Methylalkohol dieses gar nicht erhalten, obwohl bei den betreffenden Versuchen eine Schwefelsäure zur Anwendung kam, die stärker war als die „konzentrierte" des Handels.[2])

Wenn sich aus p-methylierten Arylhydroxylaminen oder Arylaziden bei der Einwirkung von wäßriger Schwefelsäure oder schwefelsäurehaltigem Alkohol unter anderem auch Hydrochinone bilden, so ist dies offensichtlich auf eine während der Verarbeitung vor sich gehende Umlagerung zunächst erzeugter Chinole — bisweilen auch auf Hydrolyse von p-Aminophenolen(?) s. XIX 1 und 1a — zurückzuführen.[3]) Findet die Erscheinung bei nicht-paramethylierten Arylhydroxylaminen oder Arylaziden statt[4]), so stehen zwei Erklärungsmöglichkeiten zur Wahl[5]); Hydrolyse des zunächst entstehenden sekundären Iminochinols (unter Bildung von Chinol) oder Umlagerung zum Aminophenol:

---

[1]) Siehe S. 280. Auch die Fußnoten!

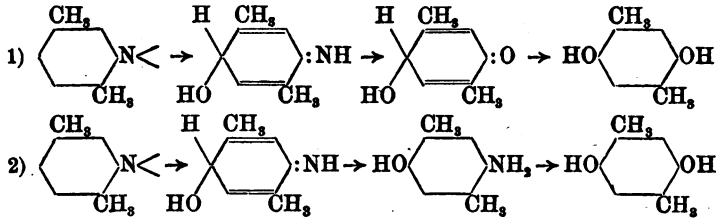
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1918—1928 und 1928—1932 (1907) und Tabelle B, XX 1 und XX 1a. Aus Ph.NH(OH) und H_2SO_4 entsteht stets sehr wenig p-Aminophenolsulfosäure (es ist selbstredend nur von solcher die Rede, die direkt und nicht sekundär durch Sulfierung von Aminophenol erzeugt wird, Tabelle A, II 1), selbst bei Anwendung konz. Schwefelsäure, s. diese Annalen **390**, 134, 145, 147, 149, 152 (1912); sehr viel mehr dagegen aus Ph.N_3, auch wenn eine mit 3 Vol. H_2O verdünnte Schwefelsäure zur Anwendung kam, Tabelle B, I, 1a. Allerdings wurde im letzten Falle gekocht.

[3]) Tabelle B, XX 1, 1a, 1″a siehe auch XIX 1, 1a; XIV 1, 1a.

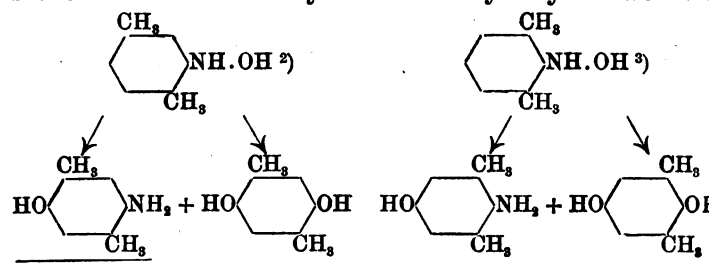
[4]) IX 1 und 1a.

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3610 (1900); diese Annalen **390**, 135—137 (1913) und diese Mitteilung Tabelle A, I 1 und 2.

Digitized by Google

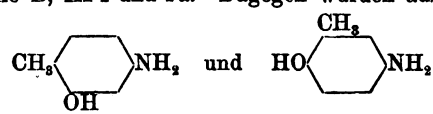


Es ist schon früher[1]) darauf hingewiesen, daß die Reaktion 1 zwar möglich ist, aber bestenfalls in sehr geringem Maße eintritt. Sind doch gerade in denjenigen Fällen aus Arylhydroxylaminen mittels Schwefelsäure neben Aminophenolen Hydrochinone erhalten worden, in denen die den Hydroxylaminen entsprechenden Aminophenole durch Schwefelsäure zu Ammoniak und Hydrochinonen hydrolysiert werden:

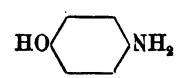


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3610 (1900); diese Annalen **390**, 135—137 (1913) und diese Mitteilung Tabelle A, I 1 und 2.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3609 (1900); diese Annalen **390**, 136 (1912); Tabelle B, IX 1 und 1a. Dagegen wurden aus



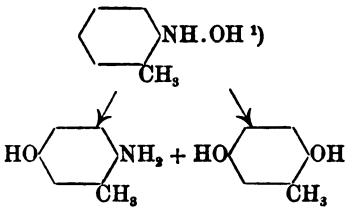
mittels Schwefelsäure keine Hydrochinone erhalten, diese Annalen **390**, 137 (1912), und



selbst lieferte mit verdünnter, kochender H_2SO_4 kein Hydrochinon (Marie Baum, Diss. Zürich, S. 39), mit kalter, konz. Säure Spuren, diese Annalen **390**, 151 (1912). Dementsprechend entsteht aus Ph.NH(OH) und kochender, verdünnter Schwefelsäure Hydrochinon gar nicht oder nur spurenweise (a. a. O. S. 147 und 135). — Bei den im Text oben angeführten Aminophenolen steht ein CH_3 in Orthostellung zu NH_2.

[3]) Bamberger und Rising, diese Annalen **316**, 302 (1901); siehe auch **390**, 136 (1912).

Digitized by Google



Bei Zersetzung des o-Tolylhydroxylamins durch kochende, verdünnte Schwefelsäure erhielt Herr Blangey[2]) allerdings neben dem Aminokresol kein Toluhydrochinon; es muß indes gleichwohl in geringer Menge entstanden sein, da ersteres nachgewiesenermaßen beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (zum kleinen Teil) in Toluhydrochinon übergeht.[3])

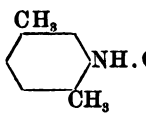
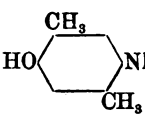
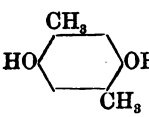
Frl. Baum behandelte einerseits 1 g  , andererseits 1 g  mit je 20 ccm H_2SO_4 (1:10 Vol.) 35 Minuten bei Siedetemperatur und erhielt aus ersterem 0,25—0,3 g, aus letzterem 0,05 g  . Dieser Unterschied kann sehr wohl darauf beruhen, daß in einem Fall das fertige, im anderen Fall das entstehende[4]) Aminoxylenol der Hydrolyse unterlag. Immerhin muß zugegeben werden, daß eine *völlig sichere* Entscheidung zwischen Reaktionsverlauf 1 und 2[5]) zurzeit nicht möglich ist.

Tabelle B zeigt, daß bei zahlreichen Umsetzungen aus Arylhydroxylaminen und Arylaziden im Wesentlichen die

[1]) Tabelle B, VI 1.

[2]) Diss. Zürich 1903 (S. 100).

[3]) Bamberger, diese Annalen **390**, 137 (1912).

[4]) Über den Einfluß des Entstehungszustands auf den Energieinhalt s. z. B. Bamberger und Pemsel, Ber. d. d. Ges. **36**, 54 (1903), sowie Bamberger, ebenda **33**, 3619 (Note).

[5]) Siehe die Gleichungen auf S. 282.

Digitized by Google

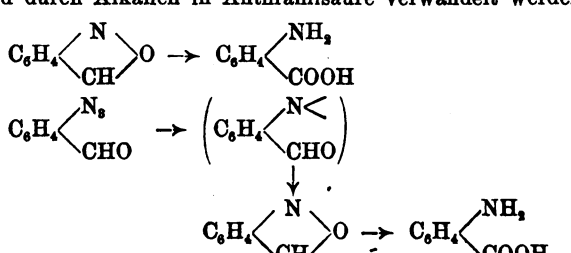
nämlichen Umsetzungsprodukte hervorgehen. Besonders bemerkenswert ist, daß auch aus Arylaziden tertiäre Iminochinole und Chinole sowie die Äther beider Körperklassen entstehen. Nur in Bezug auf die Azoxyverbindungen besteht ein, wie es scheint, wesentlicher Unterschied im Reaktionsverlauf. Während man ihnen beim Experimentieren mit neutralen und sauren Lösungen von Arylhydroxylaminen „auf Schritt und Tritt" begegnet[1]), sind sie bisher aus Arylaziden unter gleichen Umständen[2]) überhaupt nicht erhalten worden, obwohl häufig nach ihnen gefahndet wurde.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1501, Note 3 (1898).

[2]) Bamberger und Demuth erhielten aus einer *alkalischen* Lösung von o-Azidobenzoesäure: o-o'-Azoxybenzoesäure und Anthranilsäure (nebst anderen Säuren), Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 374, 376 (1903) — entsprechend dem Verhalten des Ph.NH(OH), das durch wäßrige Lauge (wie auch beim „trocknen Erhitzen", Ber. d. d. chem. Ges. **52**, 1115 Note 1 [1919]) in Anilin und Azoxybenzol zerlegt wird. Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 272 (1900). Nach Versuchen von O. Horber (Diss. Zürich 1906, S. 32ff.) die auf meine Veranlassung, aber nicht mehr unter meiner Leitung, ausgeführt wurden, bleibt Phenylazid (25 g) selbst bei 24stündigem Turbinieren mit kochender, normaler Natronlauge (300 g) größtenteils unangegriffen und verharzt im Übrigen. Herr H. konnte nur gegen 0,18 g Anilin und einen Neutralkörper herausarbeiten, der Azoxybenzol zu sein scheint. Der Versuch sollte wiederholt werden. Durch Oxydationsmittel sind Azide meines Wissens bisher nicht zu Nitroso- oder Azoxykörpern oxydiert worden.

Hier sei noch daran erinnert, daß sowohl das (zur Klasse der Arylhydroxylamine gehörende) Anthranil wie der o-Azidobenzaldehyd durch Alkalien in Anthranilsäure verwandelt werden:



und daß neben dieser in beiden Fällen noch andere Säuren entstehen, deren Natur noch zu ermitteln ist, Ber. d. d. chem. Ges. **51**, 620 Note 2 (1918), sowie **34**, 1338, 3875 (1901).

Digitized by Google

Diese Tatsache hat mich zu der Ansicht gebracht, daß die Friedländersche Hypothese:

$$ArN_3 \xrightarrow{\text{wäßrige } H_2SO_4} Ar.NH.OH \rightarrow \text{p-Aminophenol}$$

wahrscheinlich unzutreffend ist[1]) — zumal bei der Wechselwirkung zwischen wäßriger Schwefelsäure und p-Chlorphenylazid[2]) p,p'-Dichlorazoxybenzol nicht aufzufinden war, obwohl p-Chlorphenylhydroxylamin auffallend leicht — oft „unter der Hand" — in dieses übergeht.[3]) Man kann allerdings einwenden:

1. Das Argument ist negativ.

2. Aus Arylaziden werden (z. B. bei der Einwirkung von Schwefelsäure, von Phenol ...) zunächst Arylhydroxylamine erzeugt, aber sofort für weitere Reaktionen beansprucht und daher der Beobachtung entzogen; so in dem in obiger Gleichung angeführten Fall, in dem das als Zwischenglied auftretende Phenylhydroxylamin zu p-Aminophenol umgelagert wird.

3. In einzelnen Fällen liefern Arylhydroxylamine und Arylazide die nämlichen Umsetzungsprodukte, auch wenn die Azide unter Ausschluß von Wasser in Reaktion treten; p-Tolylazid z. B. gibt beim „trocknen Erhitzen" mit Phenol (äußerst geringe Mengen von) p-Oxyphenyl-p-tolylamin.[4]) Man kann entgegnen, daß diese Tatsache nicht in absolutem Widerspruch mit Friedländers Hypothese steht, da die erforderliche Molekel Wasser, welche sich im Verlauf der Reaktion von selbst stets neu bildet, nicht ausgeschlossen werden kann.

Obwohl diesen Argumenten eine gewisse Berechtigung nicht abzusprechen ist, vermögen sie meine Bedenken gegen Friedländers Auffassung nicht zu zer-

---

[1]) Siehe S. 247 und S. 288 bis Schluß.

[2]) Siehe Tabelle B, XI 1a.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 212 (1899).

[4]) Siehe Tabelle B, XVII 1a, vielleicht so wenig, weil Reaktions- und Zersetzungstemperatur zu nahe beieinander liegen. $Ph.N_3$ und Ph.NO geben „ziemlich glatt" Azoxybenzol (Privatmitteilung von Herrn Staudinger).

Digitized by Google

streuen. Ich glaube, daß aus Arylhydroxylaminen und Arylaziden in so vielen Fällen die nämlichen Produkte hervorgehen, *weil aus beiden Körperklassen in erster Phase (wenigstens in der ganz überwiegenden Mehrzahl) das gleiche Zwischenglied*[1]) — $ArN<$ — *entsteht:*

$$Ar.NH.(OH) \xrightarrow{-H_2O} Ar.N< \xleftarrow{-N_2} Ar.N_3.$$

Es sei aber ausdrücklich der subjektive Charakter dieser Ansicht betont. Statt, wie früher, die Arylimidhypothese für „unentbehrlich" zu halten, sehe ich jetzt in ihr nichts mehr als den zweckmäßigsten Ausdruck[2]) zur Beschreibung einer Reihe von Reaktionen, welche den in Frage stehenden Körperklassen gemeinsam sind.[3])

Bemerkenswert ist, daß — nach mir, aber unabhängig von mir und aus ganz andern Gründen — auch

---

[1]) Außer den Zitaten S. 233 Note 1 und 3 siehe auch: Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 943, 945, 3612–3614, 3622, 3647 (1900); **34**, 62, 65, 3874, 3875, 4018, 4019; **35**, 1887, 3887 (1902), auch **36**, 827, 828 (1903); **40**, 1894, 1907, 1908, 1919 (1907); **42**, 1648, 1650, 1656, 1657, 1680, 1681, 1709, 1718, 1721, 1723, 1725, 2303 (1909); **43**, 3323 (1910); diese Annalen **390**, 131, 139, 152, 163, 181, 186, 188 (1912).

[2]) In Bezug auf das (zur Klasse der Arylhydroxylamine gehörige) Anthranil sagte ich, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1656 (1909): „Die (der Annahme des Molrests $ArN<$ bei Arylhydroxylaminen) entsprechende Hypothese des Fragments $C_6H_4\begin{matrix}N< \\ CHO\end{matrix}$ stützt sich beim Anthranil zwar nicht auf eine so breite Versuchsgrundlage wie bei Arylhydroxylaminen und Arylaziden, ist aber meines Erachtens auch hier kaum entbehrlich."

Die im Text enthaltene Einschränkung meiner früheren Ausdrucksweise bezüglich der Arylimidhypothese gilt selbstredend in gleichem oder vielmehr noch höherem Grade für das Anthranil.

[3]) Daß auch die von M. Busch und Hobein, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2069 (1907), aufgefundene Bildung von Triphenylhydrazin aus Phenylhydroxylamin und Phenylmagnesiumbromid bei Annahme der Phenylimidhypothese am leichtesten verständlich wird:

$$\begin{matrix}Ph.N— \\ | \\ Ph.N—\end{matrix} \quad \begin{matrix}—MgBr \\ + \\ —Ph\end{matrix} \quad \rightarrow \quad \begin{matrix}Ph.N.MgBr \\ | \\ Ph.N.Ph\end{matrix} \quad \xrightarrow{H_2O} \quad \begin{matrix}Ph.N.H \\ | \\ Ph.N.Ph\end{matrix}$$

habe ich, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1656 Note 5 (1909), erwähnt.

Digitized by Google

H. Goldschmidt und Larsen[1]) sowie Stieglitz und Curme[2]) zur gleichen Annahme gelangt sind. Die letztgenannten Forscher haben durch eine reaktionskinetische Untersuchung den Nachweis erbracht, daß die bekannte Zersetzung des Hydrazobenzols in Anilin und Azobenzol (beim Erhitzen) auf einer Spaltung in Phenylimid und Anilin beruht:

$$Ph.NH—NH.Ph = Ph.N< + H_2N.Ph.$$

Selbstverständlich kann aus der Identität der Endprodukte, die aus Arylhydroxylaminen und Arylaziden entstehen, nicht mit zwingender Notwendigkeit auf die der Zwischenprodukte geschlossen werden; die *Möglichkeit*, daß diese verschieden sind, ist unbestreitbar. In gewissen Fällen halte ich die Verschiedenheit sogar für wahrscheinlich — so bei der Reaktion zwischen Arylhydroxylaminen und Aldehyden. Ich sprach schon früher[3]) die Vermutung aus, daß diese nach den Gleichungen:

$$R.NH(OH) + HOC.R' = R.N(OH).CH(OH).R'$$
$$= R.N(:O):CHR' + H_2O$$

verläuft, daß also das Arylhydroxylamin als solches — ohne vorherige Dissoziation — auf den Aldehyd einwirkt, während bei der Reaktion zwischen Arylaziden und Aldehyden (falls sie überhaupt verwirklicht werden kann) das nämliche Endprodukt, das Nitron $R.N(:O) = CHR'$, durch unmittelbare Anlagerung des Aldehyds an das aus dem Azid (durch Stickstoffabspaltung) entstehende Arylimid erzeugt werden dürfte:

$$R.N< + HOC.R' = R.N(:O):CHR'.$$

In gleichem Sinne führe ich die Wechselwirkung zwischen Phenylazid und Nitrosobenzol an, die sich nach Staudinger „ziemlich glatt" zu Azoxybenzol, also zum gleichen Produkt wie Ph.NH(OH) und Ph.NO vereinigen.[4])

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 497 (1910).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 911 (1913).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4253 (1906).

[4]) Privatmitteilung von Herrn Staudinger, den ich daraufhin auf die letzte Gleichung, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1943 (1900), aufmerksam machte.

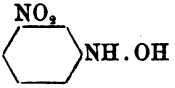
Digitized by Google

Vermutlich tritt auch in letzterem Fall ein Additionsprodukt als Zwischenglied auf:

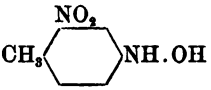
$Ph.NH(OH) + ON.Ph = Ph.N(OH).N(OH).Ph = Ph.N:N(:O).Ph$ [1])

während Staudingers Reaktion wohl als einfacher Additionsvorgang aufzufassen ist:

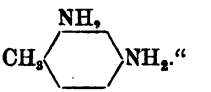
$$Ph.N< + ON.Ph = Ph.N:N(:O).Ph.$$

Die Überführung von Nitrotolylazid *in Nitrotolylhydroxylamin* 

mit Schwefelsäure (2 Vol. zu 1 Vol. H_2O) ist von P. Friedländer und Zeitlin[2]) ausgeführt worden. „Beim Verdünnen mit Wasser, schneller beim Neutralisieren oder Versetzen mit Natriumacetat scheidet sich allmählich ein flockiger, amorpher Niederschlag eines braunen Kondensationsprodukts ab, das nicht mehr in Säuren, aber auch nicht in Alkalien löslich ist. Wir halten es für wahrscheinlich, daß in der klaren schwefelsauren Lösung leicht kondensierbares



ist, und zwar aus folgenden Gründen: bei der Zersetzung mit Schwefelsäure verliert das Azid glatt 2 Atome Stickstoff. Die nicht kondensierte schwefelsaure Lösung läßt sich nicht diazotieren, wird aber durch Zinkstaub beim Erwärmen entfärbt und enthält nun



Die Menge des letzteren scheint sehr gering zu sein. Gewichtsangaben fehlen.

---

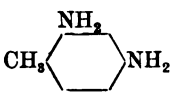
[1]) Diese Ann. 420, 142 (Note [1920]).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 197 (1894); siehe auch S. 247 und S. 285 dieser Mitteilung.

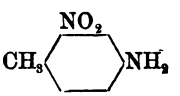
Digitized by Google

Diese Tatsachen sind kein Beweis — auch kein „Wahrscheinlichkeits"beweis — für das Vorhandensein eines Nitrotolylhydroxylamins. Ich habe den Friedländer-Zeitlinschen Versuch sowohl selbst wiederholt, als durch meinen Schüler Alexander Landau nach meinen Weisungen unter den Augen von Prof. Friedländer in Darmstadt wiederholen lassen (1914)[1]) und bin auf Grund dieser Nachprüfungen zu der Überzeugung gelangt, daß aus Nitrotolylazid und Schwefelsäure wahrscheinlich kein Nitrotolylhydroxylamin entsteht. Die *Möglichkeit*, daß Friedländers Deutung seines Versuchs zutreffend ist, kann ich allerdings nicht bestreiten.

Daß „glatt 2 Atome Stickstoff" abgespalten werden, spricht weder für noch gegen die Hypothese. Wenn bei der Reduktion des schwefelsauren Filtrats Tolylendiamin



(wohl in sehr geringer Menge) gebildet wird, so kann dies durch die Annahme erklärt werden, daß in der Lösung, die — nebenbei bemerkt — auch Ammoniak enthält, Nitrotoluidin



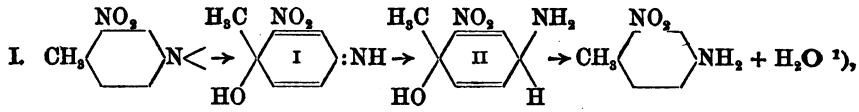
zugegen ist. In der Tat ist sie, im Gegensatz zu den Angaben von Friedländer und Zeitlin, diazotierbar. Nach geeigneter Vorbehandlung läßt sich ihr durch Abblasen mit Dampf eine mit diesem schwer flüchtige Base entziehen, die obiges Nitrotoluidin zu sein scheint: das Dampfdestillat ist gelb, wird auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure farblos und „kuppelt" nach der Behandlung mit salpetriger Säure rot mit α-Naphtholat. Bei größerem Versuchsmaßstab dürfte sich die Base unschwer isolieren und identifizieren lassen.

---

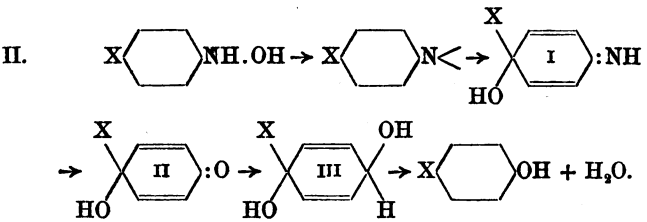
[1]) Dabei wurde eine Schwefelsäure von der Konzentration 2 Vol.: 1 Vol. H_2O benutzt, während die von Friedländer und Zeitlin verdünnter war, was leider zu spät bemerkt wurde.

Digitized by Google

Die Entstehung geringer Mengen Nitrotoluidin aus Nitrotolylazid würde sich durch die Gleichung beschreiben lassen:

I. 

welche der früher für den Übergang von Arylhydroxylaminen in Phenole vorgeschlagenen nachgebildet[2]) ist:

II. 

Die Reduktion der Iminochinole zu Arylaminen dürfte in ähnlicher Weise erfolgen wie diejenige der Arylhydroxylamine zu Phenolen.

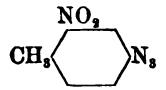
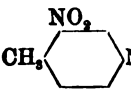
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1888 (1902) heißt es: „ ... entspricht der häufiger gemachten Erfahrung, daß Molekularreste ArN< unter Aufnahme von Wasserstoff leicht in Arylamine übergehen ... Sie können als Produkte der Anlagerung von Wasserstoff an das Arylimid ArN< betrachtet werden." Die Bildung von Arylaminen aus Arylhydroxylaminen und Mineralsäure, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3617, 3645 (1900), ist selbstredend durch eine obiger Gleichung I entsprechende darstellbar. Andersartige Ursachen siehe zum Beispiel Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3645 (1900) und folgende Mitteilung.

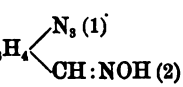
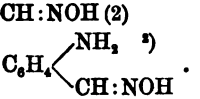
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 246 (1895); **33**, 3617, 3641, 3645 (1900); **46**, 791, 1909, 1915, 1920, 1926 (1913); siehe auch nachstehende Mitteilung sub VIII 2, auch S. 304. Als Reduktionsmittel könnte Ar.NH(OH) selbst wirken [siehe oben 2. Formelreihe II → III und Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3617 (1900)]. Vgl. auch die Reduktion von Chinolen zu Dixylenol, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1920, 1927, 1950 (1907). Mesitylchinol wird auch ohne Zusatz eines Reduktionsmittels (durch kochende verdünnte Schwefelsäure) zum geringen Teil zu Mesitol hydriert, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3641, 3617 (1895); **46**, 791 Note 3 (1913) und diese Annalen **390**, 182 (1912). Ob Arylhydroxylamine Chinole zu Phenolen reduzieren, ist leider nicht festgestellt worden.

Digitized by Google

Über die Natur des Friedländer-Zeitlinschen (nicht analysierten) amorphen „Kondensationsprodukts" läßt sich bei dem Mangel an kennzeichnenden Eigenschaften nichts aussagen. Seine chemische Individualität ist sehr zweifelhaft.

Herr Prof. Friedländer teilt mir auf Grund meiner Nachprüfung mit, daß er an seiner Ansicht, 
werde durch Schwefelsäure in  übergeführt, nicht mehr festhalte.[1])

Die Entstehung von Nitrotoluidin aus Nitrotoluolazid und Schwefelsäure entspricht vielfachen Erfahrungen, die ich mit andern (insbesondere para-substituierten) Arylaziden bei der Einwirkung von Mineralsäuren gemacht habe. Man beachte z. B. in Tabelle B: II 1a; III 1a und 1'a; IV 1a; XI und XII 1a; XIII und XIV 1a; XVII und XVIII 1a sowie XVIII 1'a; XIX 1a; XX 1a, 1'a, 1''a; XXI 2a.

Aus  und Natronlauge entsteht unter anderm etwas  [2]).

Während die Bildung von Arylaminen aus Arylhydroxylaminen und Mineralsäuren z. T. auf die bekannte

---

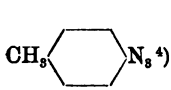
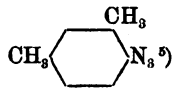
[1]) Leider wird seine „Wahrscheinlichkeit" bei Th. Curtius zur Tatsache, wenn dieser, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1059 (1912), schreibt: „Wie Friedländer zuerst gezeigt hat, geht der Bildung des p-Aminophenols (aus Phenylazid) die des Phenylhydroxylamins vorher."

[2]) Bamberger und Demuth, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1888 (1902).

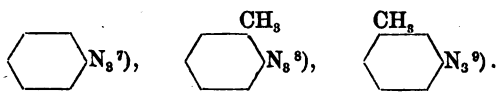
Digitized by Google

Spaltung[1]) der Arylhydroxylamine in $Ar.N_2O.Ar$ (Azoxyverbindung) + $Ar.NH_2$ zurückgeführt werden kann, ist dies bei Arylaziden kaum zulässig, da aus ihnen unter gleichen Bedingungen keine Azoxykörper[2]) erhalten werden.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß sich beim Erhitzen mancher Arylazide mit Schwefelsäure nicht nur Arylamine, sondern auch (winzige, meist nur am Geruch erkennbare und deshalb nicht sicher zu identifizierende Mengen) Phenole bilden — was bei Arylhydroxylaminen ebenfalls festgestellt ist.[3]) Als Beispiel führe ich

 und  an.

Diese Tatsache läßt sich durch obige[6]), für Arylhydroxylamine aufgestellte Gleichung II wiedergeben. Auch einige nicht-parasubstituierte Arylazide liefern beim Erhitzen mit schwefelsäurehaltigen Alkoholen Phenole; so

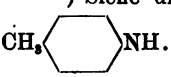
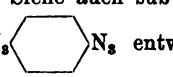


Auch in diesen Fällen war die Natur der fraglichen

---

[1]) Siehe auch folgende Mitteilung S. 312.

[2]) Siehe oben S. 284.

[3]) Siehe diese Mitteilung S. 290. Siehe auch sub XIV 1, 1a:  und ebenso  entwickeln, mit verdünnter H_2SO_4 erhitzt, Geruch nach Kresol. Siehe auch folgende Mitteilung sub VII.

[4]) Siehe oben Tabelle B, XIV 1a uud XIVa, 1a.

[5]) Siehe oben Tabelle B, XIX 1a und XIXa, 1a.

[6]) S. 290. Siehe auch die Gleichung Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3617 (1900).

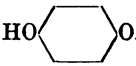
[7]) Siehe oben Tabelle B, III 1a.

[8]) Tabelle B, V 1a, VII 1a.

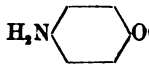
[9]) Tabelle B, VIII 1'a.

Digitized by Google

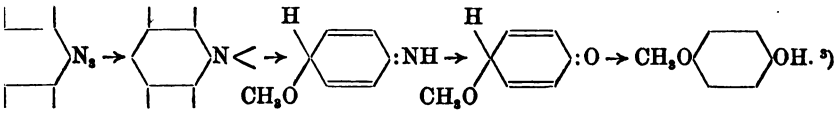
Phenole wegen Substanzmangel nicht zu ermitteln.[1]) Sollten Äther vom Typus



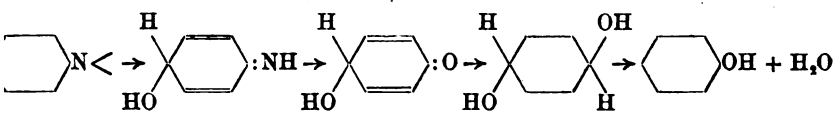
vorliegen, so wäre die für die Bildung der Anisidine



vorgeschlagene Deutung (mit selbstverständlicher Abänderung) anwendbar:

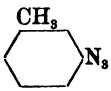


Ist das aus Phenylazid $C_6H_5.N_3$ mit Äthylalkohol und Schwefelsäure erhaltene Phenol aber Phenol[4]) selbst, so ist die Gleichung[5]):



zulässig. Auf die Möglichkeit, daß sekundäre Iminochinole nicht sofort völlig zu p-Aminophenolen umgelagert, sondern — wenn auch nur zum kleinsten Teil — durch Hydrolyse in sekundäre Chinole umgewandelt (und alsdann zu Phenolen reduziert) werden, ist längst hingewiesen.[6])

---

[1]) Das aus  mit $CH_3.OH + H_2SO_4$ erhaltene Phenol ist vermutlich (nicht sicher!) Siehe J. Brun, Diss. Zürich 1902, S. 75—76.

[2]) Tabelle A, sub III; siehe auch die Gleichungen S. 280 und Tabelle A, sub IV 2.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3610 (1900); siehe auch oben S. 290 Gleichung 1 und dortige Note 2.

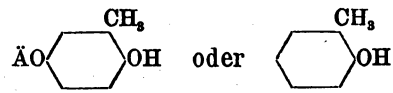
[4]) Tabelle B, III 1 a.

[5]) Siehe S. 290, Gleichung II.

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3610 (1900); siehe auch oben z. B. S. 280 Gleichung 1.

Digitized by Google

Auch beim o-Tolylazid ist es fraglich, ob das aus ihm (mit Alkohol und Schwefelsäure) entstehende Phenol



ist. Vielleicht entstehen beide nebeneinander; werden doch auch aus Arylhydroxylaminen und aus Arylaziden unter der Einwirkung schwefelsäurehaltigen Alkohols, wie oben[1]) gezeigt ist, neben Anisidinen oft Aminophenole erhalten (gleichzeitige Anlagerung von $CH_3.OH$ und H_2O).

Nachtrag zur Arylimidhypothese.

Ich will nicht versäumen, einige Tatsachen nachzutragen, die mir erst nach Empfang der Korrekturbogen durch einen Brief von Prof. Jacobson bekannt wurden.

Stieglitz hat bereits 1896[2]) zur Erklärung der Hofmannschen und Curtiusschen Umlagerung die (meinem Arylimid Ar.N< sehr ähnlichen) Molreste R.CO.N< angenommen, dehnte die Annahme in entsprechender Weise auf die Beckmannsche Umlagerung der Oxime aus und stützte sie durch eine Reihe trefflicher Untersuchungen.[3]) In seiner letzten Mitteilung[4]) kommt er freilich zu dem Schluß, daß zur Deutung jener Umlagerungen auch die Annahme direkten Radikalaustauschs nicht zu entbehren sei.

Stieglitz schließt sich meiner [den Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3606 (1900) entnommenen] Arylimidhypothese an[5]), schlägt aber in einer Fußnote[6]) vor, sie dahin zu

[1]) S. 280.

[2]) Am. **18**, 751 (1896).

[3]) Vgl. z. B. Am. **29**, 49, 289 (1903); **30**, 399, 412 (1904); Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 782 (1910); Am. Soc. **36**, 272 (1914); s. ferner G. Schroeter Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2336, 3356 (1909); **44**, 1201 (1911).

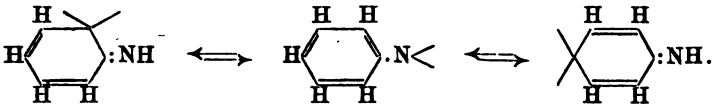
[4]) Am. Soc. **38**, 2046 (1916).

[5]) Am. **29**, 62 (1903).

[6]) a. a. O. 62, Anm. 2.

Digitized by Google

modifizieren, daß das Phenylimid unmittelbar nach seiner Entstehung in die isomeren „Phenylenimine“ übergeht:



Diese Modifikation wird besonders zur Erklärung der Bildung von p-Oxydiphenylamin aus Phenylhydroxylamin herangezogen[1]):

$$1)\quad >C_6H_4{:}NH + H_2O = >C_6H_4{:}O + NH_3$$

$$2)\quad >C_6H_4{:}O + H_2N.C_6H_5 \longrightarrow {}^{C_6H_5.NH}_{H}\!>C_6H_4{:}O \longrightarrow$$

$$C_6H_5.NH.C_6H_4.OH.$$

Aus Phenylhydroxylamin und Anilin habe ich (u. a.) p-Aminodiphenylamin[2]), aber kein p-Oxydiphenylamin erhalten; letzteres vielmehr (in äußerst geringem Betrag und nur durch Reaktionen nachweisbar) aus Phenylhydroxylamin und Schwefelsäure[3]), wobei es vermutlich durch Hydrolyse des zugleich sich bildenden p-Aminodiphenylamins im Entstehungszustand erzeugt wird[4]), ferner aus Phenylazid, Phenol und Schwefelsäure[5]) — auch in diesem Fall in so winziger Menge, daß es nicht in ganz reinem Zustand isoliert werden konnte.

Man kann die Stieglitzschen Gleichungen (1 und 2) auf die Bildung von p-Aminodiphenylamin aus Phenylhydroxylamin und Anilin anwenden:

$$C_6H_5.N< \longrightarrow >C_6H_4{:}NH + H_2N.C_6H_5 \longrightarrow {}^{C_6H_5.NH}_{H}\!>C_6H_4{:}NH \longrightarrow$$

$$C_6H_5.NH.C_6H_4.NH_2,$$

nicht aber — aus naheliegenden Gründen — auf die

---

[1]) Siehe oben Tabelle A sub VI und dortige Lit.-Angaben.

[2]) Siehe Note 4; speziell Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1504 (1898).

[3]) Diese Annalen 390, 143 (1912).

[4]) Ebenda, p. 143.

[5]) Ebenda, p. 190, Note, und oben Tabelle B II, 1a.

Digitized by Google

Reaktion zwischen *Para*tolylhydroxylamin und Phenol, bei der p-Oxyphenyl-p-tolylamin entsteht[1]):

$$CH_3.C_6H_4.NH(OH) + C_6H_5.OH = CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_4.OH + H_2O.$$

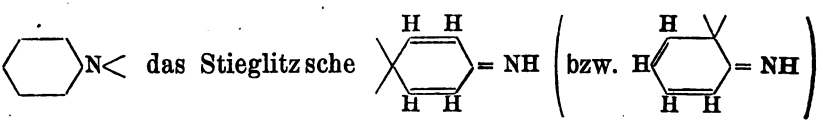
Da ich diese Reaktion als Analogon derjenigen zwischen Phenylhydroxylamin und Anilin (Bildung von p-Aminodiphenylamin) betrachte, und sie — im Gegensatz zur ersteren — durch die Formeln von Stieglitz nicht ausdrückbar ist, bevorzuge ich meine Auffassungsweise[2]):

$$C_6H_5.N< \xrightarrow{C_6H_5.NH_2} C_6H_5.NH.C_6H_4.NH_2$$

$$C_6H_4(CH_3).N< \xrightarrow{C_6H_5.OH} C_6H_4.(CH_3).NH.C_6H_4.OH,$$

ohne indes eine Hypothese von der Art der Stieglitzschen grundsätzlich abzulehnen.[3])

Man *kann* allerdings in die heute und früher[4]) benutzten Formelreihen jedesmal hinter



einschalten — ausgenommen bei para- und orthomethylierten Arylhydroxylaminen und Arylaziden.

---

[1]) Siehe oben Tabelle A, sub VI und dortige Lit.-Angaben. Die Einwirkung von Anilin auf p-Tolylhydroxylamin ist nicht untersucht worden.

[2]) Siehe oben Tabelle A, sub VI und dortige Lit.-Angaben.

[3]) Vgl. den Nachtrag zu meiner Mitteil. „Nachträgliche Bemerkungen über Nitrosophenylhydroxylamin, Nitrosoacetanilide und Diazoanhydride". Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 2317, 2320 (1920). Dort sind übrigens die Formeln von Stieglitz verdruckt. Hier (vorige Seite) sind sie richtig gesetzt.

[4]) Ber. d. d. chem. Gesell. **33**, 3606, 3622 (1900); **34**, 61—66 (1901).

Digitized by Google

II. Das Verhalten der Arylhydroxylamine gegen Halogenwasserstoffsäuren;

von *Eugen Bamberger.*

Mit dem Bericht über diesen Gegenstand hole ich ein weit zurückreichendes Versäumnis nach[1]), da der größte Teil der einschlägigen Versuche bereits in den Jahren 1894—1899 ausgeführt ist. Die experimentellen Einzelheiten späteren Spezialmitteilungen vorbehaltend, aus denen auch der Anteil meiner Schüler ersichtlich sein wird, beschränke ich mich jetzt auf eine tabellenartige[2]) Übersicht der Ergebnisse, um dann die daraus abzuleitenden Gesetzmäßigkeiten nebst einigen Erörterungen theoretischen Inhalts anzuschließen.[3])

β-Phenylhydroxylamin.

I.

1. Verdünnte Salzsäure[4]) erzeugt aus NH.OH (2 g).

p-Chloranilin (1,6 g)	p-Aminophenol (sehr wenig; Reaktionen)	Azoxybenzol (0,2 g)

[1]) Nur die Untersuchung über die Einwirkung von HCl auf m-Tolylhydroxylamin ist bisher aus bestimmtem Grunde (s. Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3697 [1902]) mitgeteilt und die Versuche über das Verhalten von Ph.NH.OH gegen Salzsäure beiläufig erwähnt worden (Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 251 [1895] und **31**, 1504, Note [1898]).

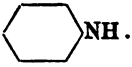
[2]) S. die voranstehende Mitteilung.

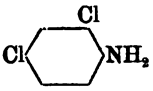
[3]) In Bezug auf Reinheitsgrad und Gewichte gelten auch hier die Bemerkungen der voranstehenden Mitteilung S. 248. Angaben über Temperatur, Menge der Halogenwasserstoffsäuren, Reaktionsdauer usw. sind der Kürze halber fortgelassen und werden in Spezialmitteilungen zu finden sein.

[4]) S. auch voranstehende Mitteilung, Tabelle B, IV 1 und 1a.

Digitized by Google

Etwas Anilin, auf das nicht geprüft wurde, ist vermutlich übersehen worden; vielleicht auch o-Chloranilin[1]) wegen zu kleinen Versuchsmaßstabs.

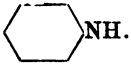
2. Bei 0° gesättigte Salzsäure[2]) erzeugt aus 
(60 g)[3]):

p-Chloranilin (37 g)	o-Chloranilin (15 g)	 (gegen 0,2 g)
Azoxybenzol (gegen 0,2 g)	o-Aminophenol? (Spuren-Reaktionen)	Sym. Trichloranilin? (Spuren) usw.

Auch hier mögen geringe Mengen Anilin übersehen sein.

II.

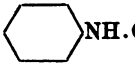
1. Verdünnte Bromwasserstoffsäure erzeugt aus

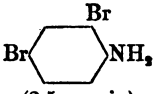


p-Bromanilin (38 Proz. rein)	p-Aminophenol (äußert wenig; Reaktionen)	Azoxybenzol

Wenig Anilin, auf das nicht geprüft wurde, und o-Bromanilin mögen (infolge zu kleinen Versuchsmaßstabes) übersehen sein.

2. Bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure erzeugt aus



p-Bromanilin (22 g rein)	o-Bromanilin (5,3 g rein)	 (2,5 g rein)	Anilin (4 g)

Auf Azoxybenzol und Aminophenole wurde nicht geachtet. Von den Basen entstand sicher viel mehr als die in reinem Zustand isolierten Mengen.

---

[1]) S. Hindermann, Diss. Zürich (gedruckt in Basel) 1897, S. 56.

[2]) S. auch voranstehende Mitteilung, Tabelle B, IV 1 und 1a.

[3]) S. die voranstehende Mitteilung.

Digitized by Google

III.

1. Verdünnte Jodwasserstoffsäure erzeugt aus

Azoxybenzol (1,2 g, rein)	0,6 g Anilin	Spuren von p-Aminophenol (Reaktionen)	Wenig blaue Farbstoffe

2. Konzentrierte Jodwasserstoffsäure erzeugt aus

Anilin (über 2 g)	Blaue Farbstoffe (wenig)	Teilweise Verkohlung	Kein Azoxybenzol und kein Aminophenol

IV.

Konzentrierte, wäßrige, bei 0° gesättigte Flußsäure erzeugt nach dreiwöchigem Stehen bei etwa 0° aus

Azoxybenzol (0,1 g, rein)	Dampfflüchtige, in Nadeln krystallisierende Base mit schwer löslichem Sulfat (sehr wenig; p-Fluoranilin?)	Grüner, in verd. Flußsäure nicht löslicher amorpher Stoff (4,2 g) fluorhaltig, woraus mit Lauge nur wenig eines fluorfreien Farbstoffs erhalten wurde. — Spuren von p-Aminophenol (?)

Der Versuch sollte gründlicher und mit größeren Mengen wiederholt werden; ich werde nicht mehr auf ihn zurückkommen.[1])

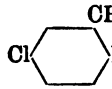
o-Tolylhydroxylamin.

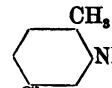
V.

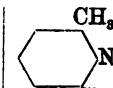
1. Bei 0° gesättigte Salzsäure erzeugt aus

[1]) Näheres in der Dissertation von Leon Ter-Sarkissjan, Zürich 1899, S. 18 u. 97.

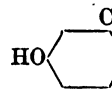
Digitized by Google


(gegen 13 g)

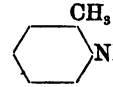

(gegen 1 g; geschätzt)

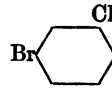

(fast 0,3 g) Ac [2]) Schmelzp. 165,5°

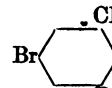
o-Azoxytoluol (0,2—0,3 g)

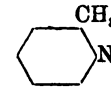
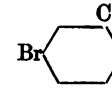
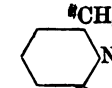
Spuren von  (Reaktionen)

Harz

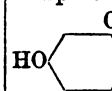
2. Bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure erzeugt aus  (26 g):


(10 g)

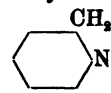
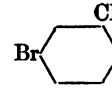

(4,3 g)


(0,1 g rein) und Gemisch von diesem und wahrscheinlich  (4,7 g) Vieleicht auch etwas  , dessen Nachweis aber nicht gelang

o-Azoxytolul (roh 1,3 g, rein 0,3 g)

Spuren von  (?)

Harz

[1]) Siehe voranstehende Mitteilung Tabelle B, VII 1. Ist schon 1895 von Herrn Ellys Hyde und mir aus  (10 g) mittels kochender verdünnter Salzsäure (40 g conz. + 150 H_2O) dargestellt worden; in gleichartiger Weise auch  . Das Acetylderivat des letzteren wurde von Hyde analysiert: Br ber. = 37,03, gef. = 36,80. Die beiden im Text angeführten Versuche habe ich später mit de Werra (Diss. Zürich 1902) ausgeführt.

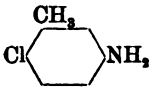
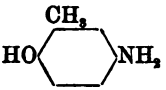
[2]) Ac bedeutet Acetylderivat. Die Menge der beiden Basen ist geschätzt, da sie sich nur sehr unvollkommen trennen ließen. Schmelzpunkte werden hier (und im folgenden) nur angegeben, wenn die betreffenden Verbindungen bisher unbekannt sind.

Digitized by Google

m-Tolylhydroxylamin.

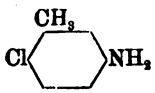
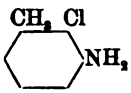
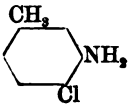
VI.

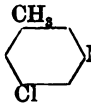
1. Verdünnte Salzsäure (10 T. konz. + 40 H_2O) erzeugt bei 5 Minuten dauerndem Kochen aus NH.OH (3 g):

 (0,6 g, z. rein)	m-Azoxytoluol (0,5 g, roh)	 (0,8 g, roh)

Violette Farbstoffe. Harz. Die drei Reaktionsprodukte wurden in reinem Zustand isoliert. Auf die Abtrennung anderer Basen ist wegen zu kleinen Versuchsmaßstabes verzichtet worden.[1])

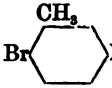
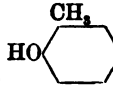
2. Bei $-8°$ gesättigte Salzsäure erzeugt[2]) aus NH.OH (410 g):

 (250 g, rein)	 (9,9 g, rein)	 (wenig)	Wahrscheinlich m-Toluidin

Von den 3 Chlortoluidinen entstand sicherlich mehr als angegeben; vielleicht auch etwas (übersehenes?)  . Keine Farbstoffe.

Auf m-Azoxytoluol und Aminokresol wurde bei diesem Versuch nicht geachtet.

3. Verdünnte Bromwasserstoffsäure erzeugt aus NH.OH (3,4 g):

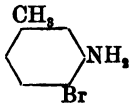
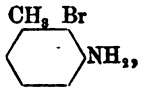
 (0,8 g)	 (0,3 g, roh)	m-Azoxytoluol (0,5 g)

Violette Farbstoffe (sehr viel) und Harz. Vielleicht würden bei

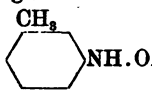
[1]) Dieser Versuch ist in Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3699 (1902) nicht erwähnt; daher die Textangaben. Verarbeitung nach Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3700 (1902). Das Ausäthern der alkalisierten Lösung erfolgte in einer Leuchtgasatmosphäre. Näheres Ter-Sarkissjan, Diss. Zürich 1899, S. 37.

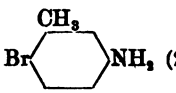
[2]) Schon veröffentlicht Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3697 (1902).

Digitized by Google

größerem Versuchsmaßstab auch  und  ,

sowie m-Toluidin gefunden werden.

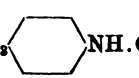
4. Bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure erzeugt aus  (4,5 g):

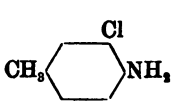
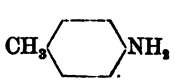
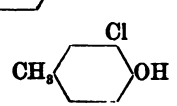
 (2,5 g, rein)	m-Azoxytoluol (wenig)	Keine Farbstoffe, fast kein Harz

Die Bemerkung (VI, sub 3) über isomere Bromtoluidine (und Dibromtoluidin) gilt auch hier. Frl. Gawrilowa erhielt aus 172 g m-Tolylhydroxylamin und 1200 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (bei −9° eingetragen, dann 3 Monate bei Winterkälte aufbewahrt) außer obigem Bromtoluidin (Schmelzp. 81—81,5°) geringe Mengen einer aus verdünnt-salzsaurer Lösung mit Dampf übergehenden Base, deren Acetylverbindung bei 141 bis 143° schmolz. Die Untersuchung konnte nicht zu Ende geführt werden. Vermutlich entstand auch Dibromtoluidin.

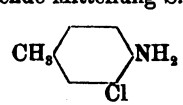
p-Tolylhydroxylamin.[1])

VII.

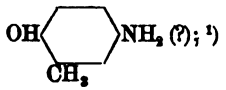
Verdünnte Salzsäure erzeugt aus  (20 g):

 (ziemlich viel)		 und sehr wahrscheinlich p-Kresol[2]) (von beiden nur wenig)

[1]) S. voranstehende Mitteilung Tabelle B, XIV 1 und dortige Zitate.

[2]) Entstehungsart Ber. d. d. chem. Ges. 46, 791 (1913); s. auch 28, 246 (1895) und voranstehende Mitteilung S. 290, 292. Vielleicht auch auf Hydrolyse von  zurückführbar; der entsprechende Versuch wurde leider seinerzeit versäumt. Bezüglich Chlorkresol s. S. 311, 317.

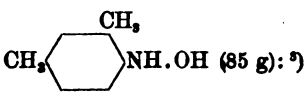
Digitized by Google

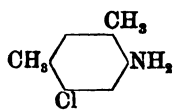
 Reaktionen	p-Azoxytoluol	p-Nitrosotoluol (Geruch und Farbe)[2]

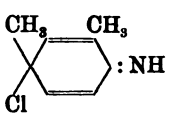
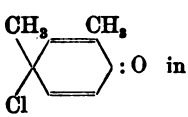
1,3-Dimethylphenyl-4-hydroxylamin.

VIII.

1. „Konzentrierte" Salzsäure erzeugt aus

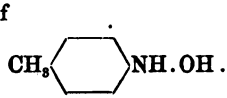


		Azoxyxylol (7 g)
Gemisch von wahrscheinlich Chlorxylenol und Xylenol (0,2 g)		Harz

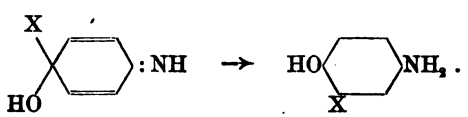
Vielleicht sind auch  und  in geringer Menge entstanden, aber übersehen.

---

[1]) Entsteht wohl (prinzipiell) wie Toluhydrochinon bei Einwirkung von H_2SO_4 auf



Siehe voranstehende Mitteilung Tabelle B, XIV 1.

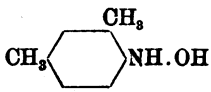


[2]) Siehe unten sub XI. 3; siehe auch Bamberger, Büsdorf und Szolayski, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 210 (1899).

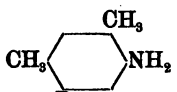
[3]) Siehe voranstehende Mitteilung Tabelle B, XXI 1.

Digitized by Google

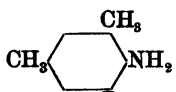
2. Bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure erzeugt aus



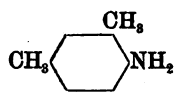
(80 g): [1])



(0,07 g)



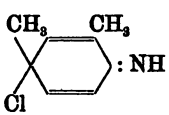
(45 g)



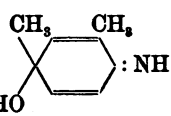
(7,5 g)

Azoxyxylol (8,2 g)	Unflüchtige Basen (ca. 20 g)	Spuren saurer Stoffe	Etwas Harz

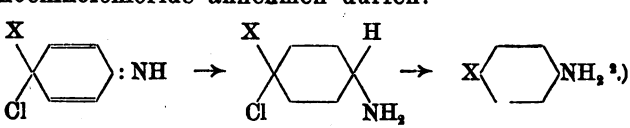
Daß bei 1. kein, oder jedenfalls viel weniger Xylidin erzeugt wird als bei 2., liegt vielleicht daran, daß dieses zum Teil durch Reduktion von



bzw.



entsteht, BrH aber stärker reduzierend wirkt als ClH. Da die Chinole äußerst leicht zu Phenolen reduziert werden, wird man Entsprechendes für Iminochinole bzw. Iminochinolchloride annehmen dürfen:

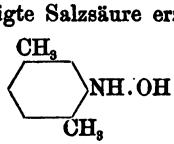


[2])

1,4-Dimethylphenyl-5-hydroxylamin.

IX.

1. Bei 0° gesättigte Salzsäure erzeugt aus

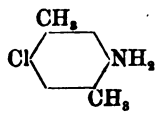


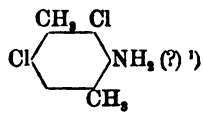
(13 g):

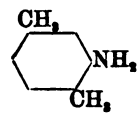
[1]) a. a. O. XXI 2.

[2]) Siehe Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3617 (1900); **35**, 1888 (1902); siehe auch Reduktion von Chinolen zu Dixylenol Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1920, 1927, 1950 (1907) und voranstehende Mitteilung S. 290, Note 1.

Digitized by Google

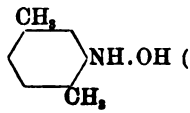

(9,5 g)

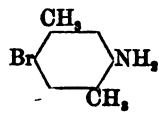

(Spuren)


(Spuren)

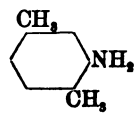
Spuren saurer Stoffe | Kein Azoxyxylol. Harze

2. Bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure erzeugt aus




(11—12 g)

(1—1,5 g)

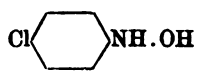

(ca. 0,5 g)

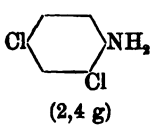
Etwas Harz

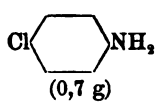
p-Chlorphenylhydroxylamin.

X.

1. Verdünnte Salzsäure erzeugt aus



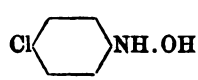

(2,4 g)


(0,7 g)

p,p'-Dichlorazoxybenzol (1,5 g)

Spuren Anilin, eines o-Aminophenols (Reaktionen) und Trichloranilin (?)

2. „Rauchende" Salzsäure erzeugt aus

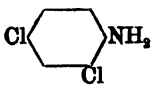


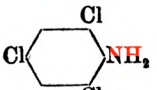
---

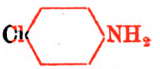
[1]) Siehe die voranstehende Mitteilung Tabelle B, XII 1.

[2]) Bisher unbekannt, Schmelzp. 182°, *nicht* auf Konstanz geprüft wegen Mangel an Material; daher wahrscheinlich, aber nicht ganz sicher.

Digitized by Google

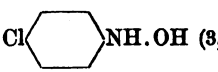

(4 g)


(0,45 g)

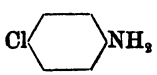

(0,8 g)

p, p′-Dichlorazoxybenzol (0,25 g) | Sehr wenig Anilin. Harz

3. Salzsäuregas erzeugt aus einer Benzollösung von


(3,5 g):

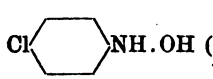
(1,25 g)

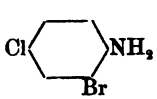

(0,5 g)

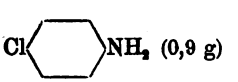
(sehr wenig)

p, p′-Dichlorazoxybenzol | Spuren eines o-Aminophenols (Reaktionen)

4. Verdünnte Bromwasserstoffsäure erzeugt aus


(5 g):

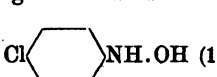


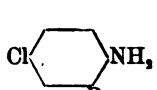

(0,9 g) und ganz wenig Anilin

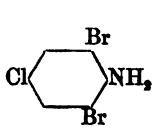
p, p′-Dichlorazoxybenzol (1,6 g)

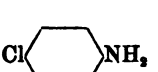
Spuren eines o-Aminophenols (Reaktionen).

5. Bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure erzeugt aus


(12 g):


(über 7 g)


(3,4 g)

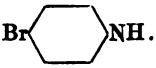

(2 g)

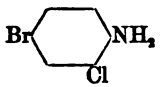
Dichlorazoxybenzol (0,3 g) | Spuren Anilin und eines o-Aminophenols (Reaktionen

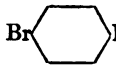
Digitized by Google

p-Bromphenylhydroxylamin.

XI.

1. Verdünnte Salzsäure erzeugt aus  .NH.OH (3 g):


(gegen 1,3 g)

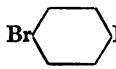

(0,3 g)

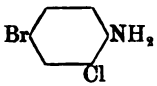
p,p'-Dibromazoxybenzol (0,7 g)

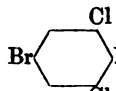
Spuren eines o-Aminophenols[1]) (Reaktionen)

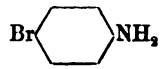
Anilin nicht nachweisbar

2. Bei 0° gesättigte Salzsäure erzeugt aus

 .NH.OH (11 g):


(5,7 g)

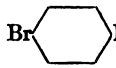

(1,9 g)

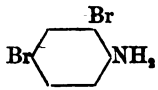

(1,7 g)

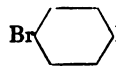
Dibromazoxybenzol (0,15 g)

Spuren Anilin und eines o-Aminophenols (Reaktionen)

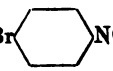
3. Verdünnte Bromwasserstoffsäure erzeugt aus

 .NH.OH (6 g):


(1,9 g)

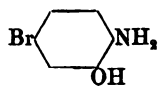

(1 g)

p,p'-Dibromazoxybenzol (2,3 g)

Spuren von  .NO (Geruch)[2])

---

[1]) Bezüglich der Bildung eines o-Aminophenols (sub X 1, 3, 4, 5 und XI 1, 2, 4) siehe diejenige von

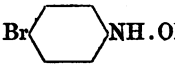


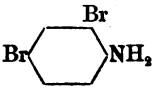
aus p-Bromphenylhydroxylamin und verdünnter Schwefelsäure. Voranstehende Mitteilung Tabelle B, XIII 1.

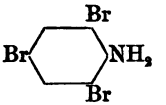
[2]) Siehe oben sub VII.

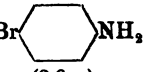
Digitized by Google

4. Bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure erzeugt aus




(5,7 g)

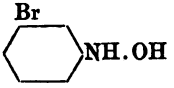

(2,5 g)

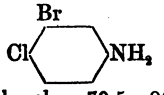

(2,8 g)

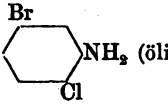
Spuren Anilin und eines o-Aminophenols (Reaktionen)

m-Bromphenylhydroxylamin.[1])

XII.

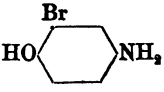
1. Verdünnte Salzsäure erzeugt aus 


(Schmelzp. 79,5—80°)


Ac Schmelzp. 117—118°

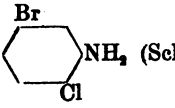
m,m'-Dibrom-azoxybenzol

Spuren von (wahrscheinlich)

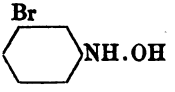

(Reaktionen)

Farbstoff und viel Harz

Die Struktur der zwei Chlorbromaniline wurde nicht zu ermitteln versucht, wird daher nur vermutet.


(Schmelzp. 44,5°)

ist von Clark beschrieben.[2]) Das Brom-p-aminophenol (Schmelzp. 161,5—162°) entsteht reichlicher aus



[1]) Schmelzp. 66,5° (Vorbad 66°). Die Angaben sind der Züricher Diss. von E. Feilmann (gedruckt in Basel 1898) entnommen, der die Verantwortung trägt.

[2]) Am. Chem. Journ 14, 56.

Digitized by Google

und verdünnter H_2SO_4; es dürfte identisch sein mit dem von Hölz.[1])

2. Verdünnte Bromwasserstoffsäure erzeugt aus

Ein Dibromanilin vom Schmelzp. 53° (sehr wenig)	m,m'-Dibromazoxybenzol (ca. 50 Proz.)	Farbstoff und Spuren eines p-Aminophenols (Reaktionen)

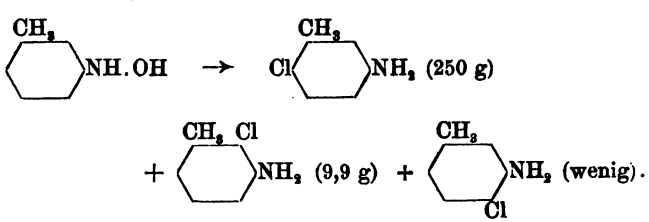
Die tatsächlichen Ergebnisse

sind — kurz zusammengefaßt — folgende:

A.

Die quantitativ weitaus vorherrschende Reaktion besteht fast durchweg in der Umwandlung der Arylhydroxylamine in Halogenaniline, gleichviel ob verdünnte oder konzentrierte Halogenwasserstoffsäure zur Einwirkung gelangt.

a) Sind die para- und orthoständigen Wasserstoffatome der Arylhydroxylamine nicht ersetzt, so entstehen vorwiegend p-Halogenaniline, öfter zugleich auch — aber stets in geringerer Menge[2]) — o-Halogenaniline. Siehe I 1, 2 — II 1, 2 — V 1, 2 — VI 1, 2, 3, 4 — VII — IX 1, 2. Beispiel VI 2):

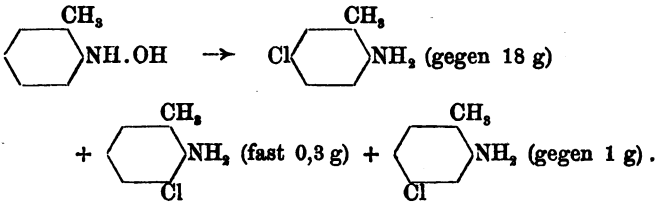


[1]) Journ. prakt. Chem. 32, 66.

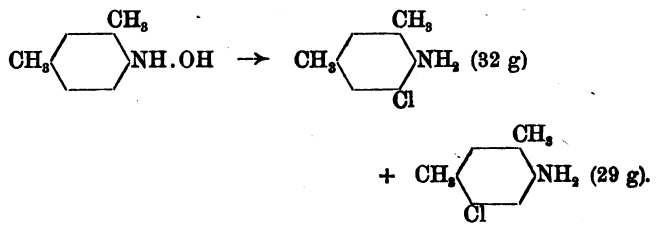
[2]) Die o-Halogenaniline mögen häufiger, als beobachtet wurde, entstanden, aber in manchen Fällen wegen zu kleinen Versuchsmaßstabes oder aus anderen Gründen übersehen sein.

Digitized by Google

In einem Fall (V 1) entstand neben o- und p- auch ein m-Chloranilin[1]):

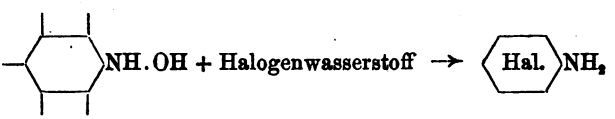


b) Sind die paraständigen Wasserstoffatome der Arylhydroxylamine (durch CH_3, Cl, Br) ersetzt, so entstehen o-, bisweilen (VIII 1, 2) auch m-Halogenaniline.[2]) Siehe VIII 1, 2 — X 1, 2, 3, 4, 5 — XI 1, 2, 3, 4. Beispiel (VIII 1):



B.[3])

Die unter A besprochene Reaktion — ich nenne sie die „normale" und stelle sie durch das Schema



dar — wird öfters von einer zweiten, hinter der ersten zurücktretenden Reaktion begleitet, die nur bei Anwendung sehr konzentrierter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure auftritt, oder — vorsichtiger gesagt — bei

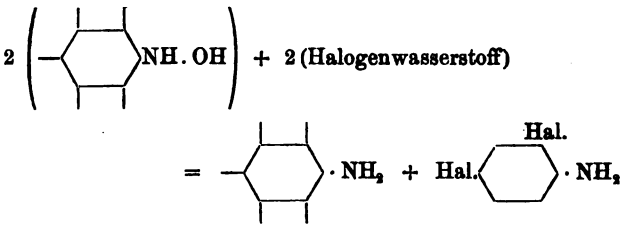
[1]) Die Note 2 sub A (S. 309) gilt vielleicht auch für m-Halogenaniline.

[2]) Die o-Halogenaniline mögen häufiger, als beobachtet wurde, entstanden, aber in manchen Fällen wegen zu kleinen Versuchsmaßstabes oder ans anderen Gründen übersehen sein.

[3]) Siehe auch Ber. d. d. chem. Ges. 32, 210 (1899).

Digitized by Google

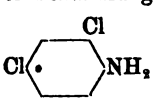
Einwirkung dieser Säuren in verdünntem Zustand niemals beobachtet wurde. Sie ist durch die Gleichung:



ausdrückbar. Siehe I 2[1]) — II 2 — V 2 — IX 1[2]) und 2 — X 2, 3, 5 — XI 2, 4.

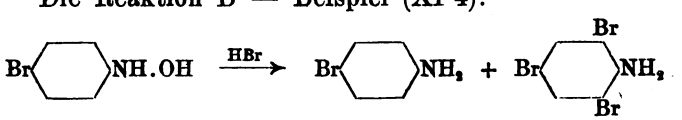
Es *scheint*, als zerfiele das nach A „normal" erzeugte Monohalogenanilin (zum geringeren Teil) nachträglich in Anilin und Dichloranilin. Derartige, korrelative Spaltungen sind von Fittig und Büchner[3]) beim Erhitzen von p-Bromanilin im Druckrohr auf 150—160° tatsächlich beobachtet worden, kommen aber, wie besondere Versuche zeigten, unter den hier vorliegenden Bedingungen (rauchende oder bei 0° gesättigte Halogenwasserstoffsäure bei etwa 0°) schwerlich in Betracht:

p-Chloranilin blieb $1^1/_2$ Monate im Eisschrank der Einwirkung bei 0° gesättigter Salzsäure überlassen, ohne sich zu verändern. Weder Trichloranilin noch Anilin nachweisbar. Das gleiche negative Resultat ergab sich bei Behandlung von



mit der nämlichen Salzsäure.[4])

Die Reaktion B — Beispiel (XI 4):



[1]) Hier fehlt neben den äußerst geringen Mengen Dichloranilin das vermutlich in noch geringerer Menge erzeugte und daher wohl übersehene Anilin.

[2]) Siehe dort (S. 304).

[3]) Diese Annalen 188, 14 u. 23 (1870).

[4]) Szolayski, Diss. Zürich 1899, S. 21 u. 112—114.

Digitized by Google

vollzieht sich also aller Wahrscheinlichkeit nach nicht sekundär, d. h. nicht durch Einwirkung von Halogenwasserstoff auf primär erzeugtes Halogenanilin.

Da eine auch nur annähernd quantitative Trennung der Amine nicht möglich war und manche, in unerheblicher Menge entstandene Basen vermutlich übersehen sind, läßt sich aus dem Beobachtungsmaterial — beim Vergleich der Wirkung von Chlor- und Bromwasserstoff — nichts mit voller Bestimmtheit ableiten; immerhin hat es den Anschein, als begünstige letzterer die Reaktion B. Man vergleiche unter diesem Gesichtspunkt I 2 mit II 2; V 1 mit V 2[1]); IX 1 mit IX 2; X 2 (und 3) mit X 5. Es darf indes nicht verschwiegen werden, daß zwischen XI 2 und XI 4 kein erheblicher Unterschied besteht. Bei VIII 1 und VIII 2 sind eigentümlicherweise Dichlor- bzw. Dibromxylidin überhaupt nicht gefunden worden.

Ferner *scheint* es, als ob bei den beiden p-Halogenarylhydroxylaminen (X und XI) Reaktion B in reichlicherem Maße auftritt als beim Phenylhydroxylamin und seinen Methylhomologen.

Die nämliche Reaktion B tritt (nach der voranstehenden Mitteilung[2]) anscheinend auch beim Phenylazid (ganz akzessorisch) auf.

Neben den unter A und B besprochenen *spezifischen* Reaktionen des Chlor- und Bromwasserstoffs betätigen sich diese Säuren — wenn auch in der Regel nur in untergeordneter Weise[3]) — in den meisten Fällen zugleich

---

[1]) VI 1 ist nicht mit VI 4 vergleichbar, weil dort 410, hier 4,5 g verarbeitet wurden, bei VI 4 also Dibromanilin übersehen sein mag, zumal darauf nicht gefahndet wurde.

[2]) Tabelle B, IV 1 und 1a der voranstehenden Mitteilung.

[3]) Die Spaltung in das Amin und die Azoxyverbindung findet auch unter der Einwirkung von H_2SO_4 (Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3605 Note, 3623, 3645 [1900]; **34**, 242, 244 [1901]) fast stets nur

Digitized by Google

vermöge ihrer Wasserstoffionen, indem das Arylhydroxylamin der bekannten Spaltung in das entsprechende Amin und die entsprechende Azoxyverbindung unterliegt. Das ist namentlich bei verdünnten Mineralsäuren der Fall.

Konzentrierte Jodwasserstoffsäure reduziert Phenylhydroxylamin zu Anilin (III 2).

Im Übrigen unterliegen die Arylhydroxylamine häufig — namentlich, wenn die Halogenwasserstoffsäuren in verdünnter Form zur Anwendung kommen — der Oxydation zur betreffenden Azoxyverbindung[1]), da die Luft in der Regel nicht absichtlich ferngehalten wurde.

Schließlich sei eine weitere, ebenfalls auf die Wirkung der Wasserstoffionen zurückführbare Reaktion zwischen Arylhydroxylaminen und Halogenwasserstoffsäuren erwähnt: die Bildung von Para- und, falls die zur Hydroxylamingruppe in Parastellung befindlichen Wasserstoffatome ersetzt sind, Orthoaminophenolen. Siehe I 1 — II 1 — III 1 — V 1 — VI 1, 3 — VII (p-Aminophenole); X 1, 3, 4, 5 — XI 1, 2, 4 (o-Aminophenole). Außer beim m-Tolylhydroxylamin (VI 1 und 3) findet die Bildung von Aminophenolen stets in winzigem Betrag statt, so daß sie nur durch Reaktionen festgestellt wurde; das gilt insbesondere für die ausnahmslos spurenweise aufgefundenen o-Aminophenole, deren mit allem Vorbehalt

---

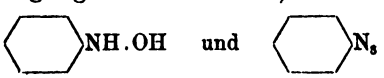
akzessorisch statt, da der Hauptprozeß in Umlagerungen (zu Aminophenolen, Chinolen, Hydrochinonen . . .) besteht. Siehe auch die vorangehende Mitteilung Tabelle B. Im vorliegenden Fall vollzieht sich die Spalung in erheblichem Maß nur bei verdünnter Jodwasserstoffsäure (III 1 — ein Veruch, der wegen zu kleinen Maßstabs übrigens wiederholt werden sollte) und ferner bei Chlor- und Bromphenylhydroxylamin lediglich in den Versuchen X 1, 4 und XI 1, 3.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 113 (1900); diese Annalen **316**, 289, 297 (1901). p-Chlorphenylhydroxylamin verwandelt sich oft „unter der Hand" in Dichlorazoxybenzol [Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 212 (1899)]; siehe auch die Züricher Diss. von L'Orsa (1896) S. 32 und Marie Baum (1899) S. 17 u. 58.

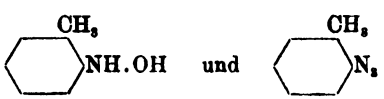
Digitized by Google

ausgesprochene Identität lediglich aus ihrem amphoteren Charakter und der durch Eisenchlorid erzeugbaren Färbung erschlossen wurde.

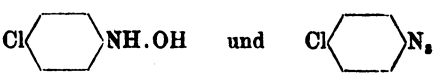
In einigen (4) Fällen ist auch das Verhalten von *Arylaziden* gegen Salzsäure (in einem Fall auch gegen Bromwasserstoffsäure) untersucht worden. Es ergab sich, daß aus Arylhydroxylaminen und Arylaziden im Wesentlichen die nämlichen Reaktionsprodukte hervorgehen; ein erheblicher Unterschied zeigte sich nur darin, daß aus Arylaziden in keinem Fall Azoxyverbindungen erhalten wurden. Da die theoretische Bedeutung dieser Tatsache bereits in der voranstehenden Mitteilung[1]) erörtert und da dort — in der Tabelle B — auch jene vier Arylazidversuche angeführt sind, begnüge ich mich damit, auf sie zu verweisen:



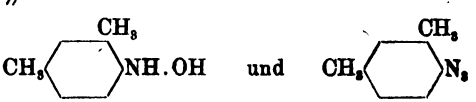
(IV 1, 1a),



(VII 1, 1a),



(XII 1, 1a),



(XXI 1, 1a und XXI 2, 2a).

Erörterung der tatsächlichen Ergebnisse.

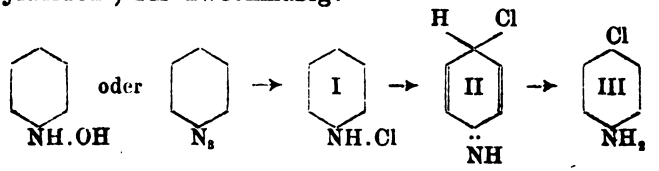
Da die Isolierung von Zwischenprodukten, die auf den Reaktionsverlauf hätten einiges Licht werfen können, in keinem Falle gelang, muß man sich auf Hypothesen beschränken. Ich halte die in den folgenden Symbolen

---

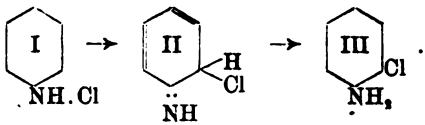
[1]) „Arylhydroxylamine und Arylazide — eine Parallele“ S. 283 und 284.

Digitized by Google

ausgedrückten bei Arylhydroxylaminen und ebenso bei Arylaziden[1]) für zweckmäßig:



bzw.



Die Annahme der intermediären Bildung eines Chloramins Ar.NHCl wurde schon 1895[2]) ausgesprochen; die

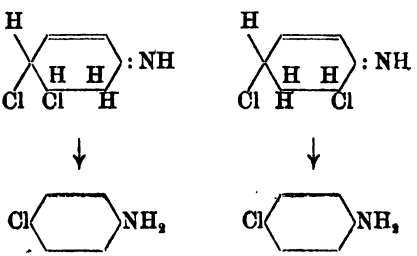
[1]) „Arylhydroxylamine und Arylazide — eine Parallele" S. 283 und 284.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 251 (1895); 35, 3697 (1902). Bei der Reduktion von Nitroarylen in Gegenwart von Salzsäure — z. B. mit Zink und Salzsäure — entstehen bisweilen kerngechlorte Amine; aus Nitrobenzol (neben Anilin) Chloranilin. E. Fromm (diese Annalen 396, 86 [1912]) und lange vorher Gabriel und Stelzner (Ber. d. d. chem. Ges. 29, 306 Note [1896]) erklären diese Tatsache durch die Zwischenbildung eines Arylhydroxylamins. Ich gestatte mir, darauf hinzuweisen, daß ich die nämliche Erklärung schon früher und zwar in der Ende 1895 erschienenen Diss. meines Schülers K. Blaskopf (Zürich [Wien] „Zur Kenntnis des Phenylhydroxylamins") gegeben habe, der sie im Einverständnis mit mir dort aufnahm (S. 6 u. 7). — Die von Fittig (Ber. d. d. chem. Ges. 8, 15 [1875]) festgestellte Tatsache, daß aus p-Bromnitrobenzol, Zinn und Salzsäure neben p-Bromanilin 4-Brom-2-chlor-1-anilin entsteht, wird durch eine Beobachtung von Stiegelmann (siehe dessen Diss. [Zürich, gedruckt in Straßburg 1897, S. 39, 49]) und mir aufgeklärt: man erhält bei rechtzeitiger Unterbrechung der Reduktion ein (mit Fehlings Reagens und mit Eisenchlorid nachweisbares) Arylhydroxylamin — offenbar Parabromphenylhydroxylamin — und ferner aus diesem, in üblicher Weise von uns dargestellten Hydroxylamin (siehe Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1221 [1895] und diese Annalen 420, 163 [1920]) durch Einwirkung von Salzsäure das von Fittig als Nebenprodukt erhaltene 4-Brom-2-chlor-1-anilin (Diss. von Stiegelmann, S. 83). — Obige Erklärung (Bildung gechlorter Amine aus Nitroarylen) ist auf meine Veranlassung auch in die Diss. von L'Orsa (1896) S. 16, 17 aufgenommen worden.

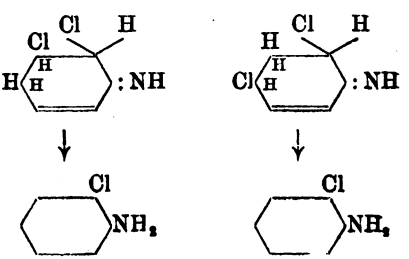
Digitized by Google

Umlagerung des acetylierten Chloramins $C_6H_5.NCl(CO.CH_3)$ in p-Chloracetanilid ist eine längst festgestellte Tatsache.[1])

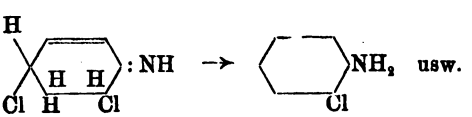
Bei der bekannten Additionsfähigkeit der Chinole[2]) ist es wohl möglich — besonders, wenn es sich um konzentrierte Halogenwasserstoffsäuren handelt — daß sich letztere an die sekundären „Iminochinolchloride“[3]) anlagern; z. B. in folgender Weise:



bzw.



oder



Die Heranziehung dieser Additionshypothese ist bei denjenigen arylierten Hydroxylaminen nicht ganz überflüssig, aus denen unter der Einwirkung von Salz- oder

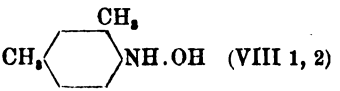
[1]) Bender, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2272 (1886). Siehe auch Chataway u. Orton, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2397 (1900).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2236, 2258, auch 1898, 1903 (1907); **46**, 789 (1913).

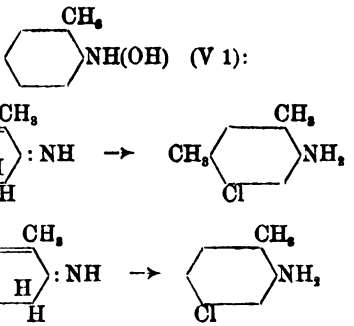
[3]) Siehe vorige Formelreihe sub II.

Digitized by Google

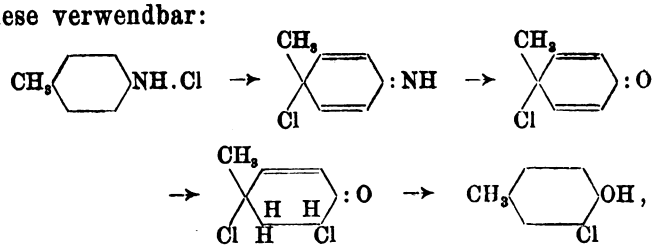
Bromwasserstoffsäure m-Halogenaniline hervorgehen — so beim



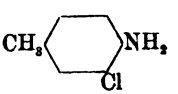
und beim



Auch zur Erklärung der Tatsache, daß sich aus p-Tolylhydroxylamin und Salzsäure (u. a. ein wenig) 4-Methyl-2-chlor-1-kresol bildet (VII, S. 302), ist die Hypothese verwendbar:

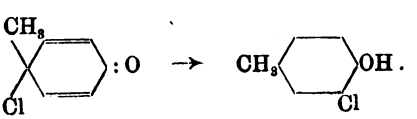


wofern diese Erscheinung nicht auf die Hydrolyse des Hauptreaktionsprodukts



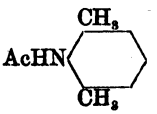
zurückführbar ist.[1])

[1]) Selbstredend gibt es auch andere Erklärungsmöglichkeiten, z. B.:



Digitized by Google

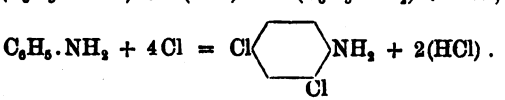
Es muß indes hervorgehoben werden, daß die Anlagerungshypothese, wenn auch zulässig, doch keineswegs notwendig ist, zumal Metasubstitutionen (nicht nur bei Nitrierungen in konz. Schwefelsäure) des öfteren beobachtet sind. So erhielt Nölting aus



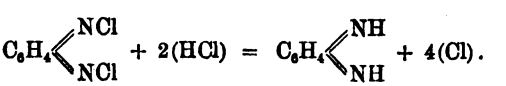
beim Bromieren in Eisessig (neben para- zugleich) meta-Bromacetxylidid.[1])

Die Annahme, daß sich bei der Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf Arylhydroxylamine oder Arylazide zunächst ein Exo-Halogenamin Ar.NHCl(Br) bildet[2]), erweist sich m. E. zum Verständnis der Reaktion B[3]) (Zerfall in ein halogenärmeres und halogenreicheres Amin) als zweckmäßig:

$$2(C_6H_5.NHCl) + 2(HCl) = 2(C_6H_5.NH_2) + 4Cl,$$



Daß (auch wäßrige, konzentrierte) Salzsäure wie ein Gemisch von Wasserstoff und Chlor wirken kann, ist bekannt[4]); ich erinnere insbesondere daran, daß Willstätter und Mayer[5]) Chinondichlordiimid mit Salzsäure zu Chinondiimid reduzierten:



Die „Exo-Chloramin"-Hypothese läßt es auch verständlich erscheinen, daß die „abnorme" Reaktion B nur

[1]) Privatmitteilung, siehe auch Nölting, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2252, 2255, 2262 (1901).

[2]) S. 315, erste Formelreihe.

[3]) S. 310.

[4]) Siehe z. B. Möhlau, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2013 (1888).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 1495 (1904).

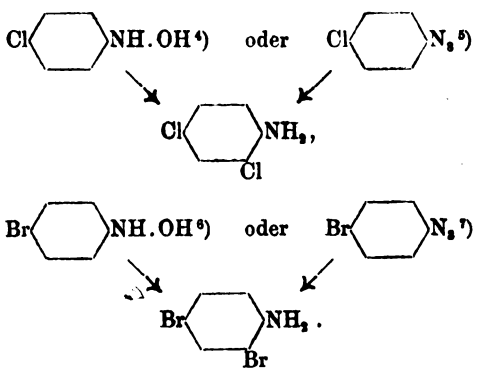
Digitized by Google

bei konzentrierter Chlor- und Bromwasserstoffsäure beobachtet wurde und daß der leichter („chemisch", nicht elektrolytisch) dissoziierende Bromwasserstoff diese Art des Reaktionsverlaufs anscheinend besonders begünstigt.[1])

Auch die Einwirkung von konz. Salzsäure auf Phenylazid[2]) kann, was die Nebenprodukte betrifft, unter dem Gesichtspunkt der „Reaktion B" betrachtet werden:

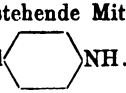
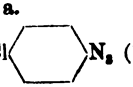
$C_6H_5.N_3$ (131 g) → o,p-Dichloranilin (0,3 g) + Anilin (0,2 g) + [p-Chloranilin (86 g) + o-Chloranilin (25 g)].

An dieser Stelle sei noch der in der voranstehenden Mitteilung erwähnten Tatsache gedacht, daß bisweilen aus monohalogenierten Arylhydroxylaminen und Arylaziden (in geringer Menge)[3]) dihalogenierte Aniline unter der Einwirkung verdünnter *Schwefelsäure* entstehen — dieselben Amine, die nach vorliegender Mitteilung durch Salzsäure erzeugt werden:



[1]) S. 312.

[2]) Voranstehende Mitteilung Tabelle B, IV 1a.

[3]) Aus  und aus  (10 g) wurden mit verdünnter H_2SO_4 nicht so ganz wenig (je 0,45 g) Dichloranilin erhalten. Voranstehende Mitteilung Tabelle B, XI 1, 1a.

[4]) Voranstehende Mitteilung Tabelle B, XI 1.

[5]) a. a. O. Tabelle B, XI 1a.

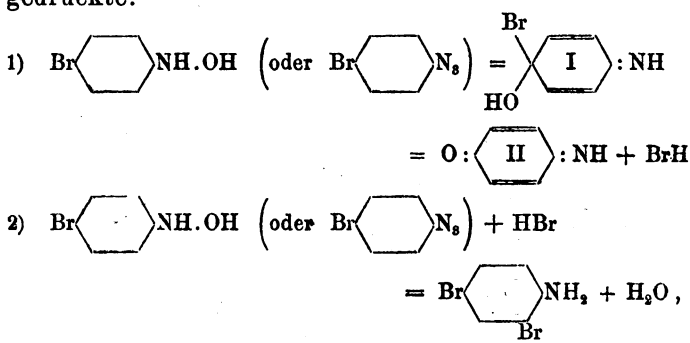
[6]) a. a. O. Tabelle B, XIII 1.

[7]) a. a. O. Tabelle B, XIII 1a.

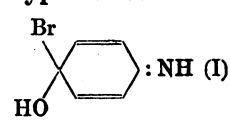
Digitized by Google

Schon bei der Zersetzung durch kochendes Wasser entsteht aus p-Bromphenylhydroxylamin (sehr wenig) Dibromanilin.[1])

Für diese befremdliche Erscheinung weiß ich keine bessere „Erklärung" als die in folgenden Symbolen ausgedrückte:



eine Erklärung, die darauf hinausläuft, daß die Bildung von Dibromanilin bei der Zersetzung des $C_6H_4.Br(NH.OH)$ oder $C_6H_4.Br.(N_3)$ durch Schwefelsäure letzten Endes (siehe Gleichung 2) gleichartig verläuft wie diejenige durch Bromwasserstoffsäure — nur daß diese erst während der Reaktion durch Zerfall des hypothetischen Iminochinolderivats



in Iminochinon (II) und Bromwasserstoff bereit gestellt wird. Man muß allerdings die weitere Annahme machen, daß die Bromwasserstoffsäure rascher auf noch unverändertes $C_6H_4.Br.NH(OH)$ oder $C_6H_4.Br.N_3$ unter Bildung von Dibromanilin einwirkt, als auf das Iminochinon bzw. Chinon, mit dem es sich zu Bromhydrochinon vereinigen könnte. Welche von den beiden in Bezug auf Geschwindigkeit konkurrierenden Reaktionen:

a) $C_6H_4.O_2 + BrH = C_6H_3(OH)_2Br$

oder

b) $C_6H_4.Br.NH.OH + HBr = C_6H_3.Br_2.NH_2 + H_2O$

[1]) A. Stiegelmann, Diss. Zürich (gedruckt in Straßburg) 1896 (S. 84).

Digitized by Google

tatsächlich bei den gegebenen Konzentrations-, Temperatur- usw.-Verhältnissen der anderen den Rang abläuft, müßte erst festgestellt werden.

Übrigens sind in Bezug auf das Schicksal etwa intermediär auftretenden Chinons noch verschiedene Möglichkeiten zu erwägen: es könnte z. B. durch unangegriffenes Bromphenylhydroxylamin (oder Bromphenylazid) zu Hydrochinon reduziert und ersteres zu (weiterer Umwandlung in Dibromazoxybenzol anheimfallendem) Bromnitrosobenzol oxydiert werden:

$$C_6H_4{:}O_2 + C_6H_4.Br.NH.OH \rightarrow C_6H_4{:}(OH)_2 + C_6H_4.Br.NO,$$

oder aber sich mit dem Hauptprodukt der Reaktion zwischen $C_6H_4.Br.NH(OH)$ bzw. $C_6H_4.Br.N_3$ und verdünnter Schwefelsäure[1]), dem p-Bromanilin, zu einem der Bromanilidochinone umsetzen.

Um zwischen allen diesen Möglichkeiten zu entscheiden, sollte das Verhalten von $C_6H_4.Br.NH(OH)$ bzw. $C_6H_4.Br.N_3$ gegen verdünnte Schwefelsäure in viel größerem Maßstab und unter besonderer Berücksichtigung der Nebenprodukte einem erneuten und gründlicheren Studium unterzogen werden.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnikums.

---

[1]) Siehe voranstehende Mitteilung Tabelle B, XIII 1, 1a und XI 1, 1a.

(Geschlossen am 30. Juni 1921.)

Digitized by Google

Digitized by Google

Register

über

Band 421, 422, 423 und 424.

bearbeitet von *E. Weitz.*

Zur Verringerung der Druckkosten erscheint das Register — dem Beispiel der „Berichte d. deutsch. Chem. Ges." folgend — ohne Formelregister. Statt dessen ist das Sachregister erweitert und enthält ungefähr alle in der Bandgruppe beschriebenen Körper. Um bei der verschiedenen Benennungsmöglichkeit das Auffinden einer Verbindung zu erleichtern, sind die Verbindungen möglichst unter dem Titel des Stammkörpers aufgeführt, so insbesondere die Alkylverbindungen (Homologen), ferner Nitro-, Amino- und Halogenderivate. Außerdem sind analoge Verbindungen in Gruppen zusammengefaßt, z. B. „Ketosäuren", oder unter einem Gruppentitel ist auf die einzelnen Vertreter verwiesen, s. z. B. „Ketone". Das Zeichen Semikolon (;) bedeutet, daß ein neuer Untertitel folgt.

Sachregister.

A.

Acenaphthen, spektrochem. Eigg., v. Auwers u. Frühling **422**, 200ff.; pericycl. Derivate, Fleischer-Siefert **422**, 317ff.: Red. des Peri- — -diäthylindandions zum Ketoindan u. z. Indan 320—322, Kond. dieser Prodd. m. Diäthylmalonylchlorid zu Indandionen 323ff.
Acetaldehyd: Aldolkond., Harzbldg. u. Cannizzaro-Reaktion dch. verd. Alkali, quant. Best. ders. Hammarsten **421**, 293ff., 313.
Aceto-brom- u. -chlor-amid, Bromierung u. Chlorierung v. Thiophenen mit —, Steinkopf-Otto **424**, 61ff.
Aceton, Kond. dch. verd. Alkali, quant. Best., Hammarsten **421**, 311, 315.

Digitized by Google

Acetondicarbonsäure, Salzbildung, Willstätter-Pfannenstiel **422**, 3, Darst. d. Säure (u. Ester) 5ff., Anhydrid 6, gemischtes Essigsäure-anhydr. 7, Estersalze 8, Estersäure 11, Elektrolyse (nach Kolbe) d. äthylestersauren Kaliums 4, 11.
Acetoxycumarone s. Cumarone.
Acetylene, Einw. v. N_2O_3 u. v. NO_2, Wieland-Blümich **424**, 100ff., s. Phenylacetylen, Tolan.
Acetylierung: v. Ureiden u. Harnstoffen, Behrend-Härtel **422**, 76ff., 80ff., v. Oxamäthan 98.
Adsorption, Anwendg. d. — zur Reinigung u. Isolierg. d. Peroxydase. Willstätter **422**, 58ff., 67ff.
Aldehyde: aliphat. gesätt., s. Formaldehyd, Acetaldehyd; aromat., s. Benzaldehyd, Naphthalinaldehyd.
Aldehydsäuren (β-): s. Formylphenyl-essigsäure, — -propionsäure, — -buttersäure, — -benzylessigsäure u. — -bernsteinsäure.
Aldol, — -Bildung aus Acetaldehyd dch. verd. Alkali, quant. Best., Hammarsten **421**, 293ff., 313.
Alkylierung: verschiedenart. Wirkg. v. CH_3J u. Dimethylsulfat bei d. — v. 7,9-Dimethylharnsäure, Biltz-Bülow **423**, 161, 176; — v. Pseudoharnsäuren, Biltz-Krzikalla **423**, 185, 186; — v. Formylphenylessigester, gleichzeit. Bldg. v. O- u. C-Derivv., Umwandl. v. O- in C-Deriv. usw., Wislicenus-v. Schrötter **424**, 215ff.
Allokaffein s. (Trimethyl-)Kaffolid.
Alloxan, Einw. v. Harnstoffen auf Alloxane (Bildg. v. Harnsäureglykolen od. v. Kaffoliden), Biltz **423**, 282ff., Methyl- — + Methylharnstoff 290, Einw. v. Thioharnstoffen auf —, Mol.-Verb., 293, 294.
Alloxansäure (= Oxyhydantoincarbonsäure), Abkömmlinge, Biltz-Max **423**, 301ff.
Amidine, aus Säureaniliden + Dialkylanilin + $POCl_3$, Meisenheimer **423**, 80, 85, 94.
Amine, s. meist d. Stammkörper; ferner s. Anilin, Amino- u. Diaminobenzophenone sowie -benzhydrole, Aminobenzoesäure, Di- u. Triaminotriphenylmethane; spektrochem. Eigg. arom. —, v. Auwers **422**, 186.
Aminobenzhydrole, Kond. m. tert. Aminen, Meisenheimer **423**, 96ff.
Aminobenzoesäure: p- — u. Acetylverb., Darst., Meisenheimer **423**, 86; Dialkyl- —n, Darst. 80ff. (Dimethyl- 88, 89), Anilide ders. 81, 90, 92.
Aminobenzophenone: Nitrierg. v. p-Dimethyl- —, Meisenheimer **423**, 83; Darst. der Dialkyl- — 75ff. (Diäthyl- u. Dimethyl- 84), Kond. m. tert. Aminen 98.
Aminodiarylamine, aus Arylhydroxylaminen, Bamberger **424**, 243.
Aminophenole, aus Aryl-hydroxylaminen u. a. -aziden, Bamberger **424**, 234, 249, 250, 251, 254 usw., desgl. — -sulfosäuren **236**, 249, desgl. — -äther 237, 251, 253 usw.
Aminosäuren: β-Anilido-α-phenylacrylsäure a. Formylphenylacetanilid, Wislicenus-Erbe **421**, 140.
Analyse: Best. v. Sb in org. Verbb., Schmidt **421**, 244ff; — v. org. (aromat.) Hg-Verbb., Manchot **421**, 321, 322; Bestimmg. v. Hg in org. Subst., Steinkopf **424**, 34ff.
Anilin, Dialkylaniline: Einw. v. Benzoesäure + P_2O_5, Meisenheimer **423**, 77, 82, 83 (Verdrängung v. Alkylen), v. Säureaniliden + $POCl_3$, Bildg. v. Dialkylbenzophenonen (79, 84, 93) u. v. Amidinen (80, 85, 94), Einw. v. $COCl_2$ 89, Kond. m. Benzophenonen 95ff., mit Benzhydrolen 96ff.; s. a. Arylamine.

Digitized by Google

Anisol, s. Phenoläther.
Anisyl- s. „Aryl-".
Antimon, Bestimmung in org. Verbb., Schmidt **421**, 244ff.
Antimonite, Einw. a. Diazoniumlösungen, Schmidt **421**, 166, 174ff.
Antimonpentachlorid, arom. Abkömml., Schmidt **421**, 174ff.
Antimontrichlorid, Einw. v. Diazoniumchlorid, Bldg. v. Stibinsäuren, Schmidt **421**, 177, 189.
Antimonverbindungen, aromatische, Schmidt **421**, 174ff.; s. Arylstibin-säuren, -tetrachloride, -oxyde, -dichloride, Di- u. Triarylstibinverbb.
Aromatische Verbindungen, Spektrochemie mehrkerniger — —, v. Auwers u. Frühling **422**, 192ff.
Arsanilsäure (o-), Darst., Kalb **423**, 55, Diazotierg. u. Kupplung m. Phenylarsinoxyd **56**, 57.
Arsanthren (Diphenylenarsin), Darst., Eig., Kalb **423**, 40ff., 48, 49, 66; — -Chlorid 45, 63; — -Oxyd 47, 66; m-Amino- — -dichlorid 11, 34.
Arsanthrensäure, Wieland-Rheinkober **423**, 10, 31; m-Amino- — 11, 35.
Arsenite, Einw. a. Diazoniumlösungen, Schmidt **421**, 159ff.
Arsenverbindungen, ringförmige — der aromatischen Reihe, Wieland-Rheinkober **423**, 1ff., s. Phenarsazin, Arsanthrensäure; Kalb **423**, 39ff., s. Arsanthren.
Arsinsäuren, Synthese, Schmidt **421**, 159ff.; Wieland-Rheinkober **423**, 1ff.; Kalb **423**, 39ff. s. Arylarsinsäuren; Diphenylarsinsäuren s. d.
Arylamine: aus Aryl-hydroxylaminen u. a. -aziden, Bamberger **424**, 250, 251; s. a. Anilin.
Aryl-arsinsäuren, Diazosynthese, Schmidt **421**, 159ff.; Phenyl- — 168; o- u. m- Nitrophenyl- — 171, 172; p-Amino- u. -Acetaminophenyl- — 173; p-Phenylphenylen- — 167, 170; o-Nitrophenyl- —, Darst., Umwandl., Kalb **423**, 53—55; o-Aminophenyl- — (Arsanilsäure s. d.) 55; o-Bromphenyl- — 68; o-Oxyphenyl- — 74.
Arylazide, „— u. Arylhydroxylamine, eine Parallele", Bamberger **424**, 233ff. (Arylimid als Zwischenprod. bei Umsetzungen); Einw. v. H_2SO_4 250, 258, 261 usw., v. Phenol + H_2SO_4 250, 267, v. H_2SO_4 + Alkohol 251, 253 usw., v. HCl 252, 255, v. p-Nitrotoluol + H_2SO_4 267.
Arylchloroantimoniate, s. Arylstibintetrachloride.
Arylhydroxylamine, „— u. Arylazide, eine Parallele", Bamberger **424**, 233ff. (Arylimid als Zwischenprod. bei Umsetzungen); Einw. v. H_2SO_4 (verd. u. konz.) auf — 234, 236, 242, 245 usw., v. H_2SO_4 + Alkohol 237, 239, 251 usw., v. Phenol u. v. Anilin 243, v. Phenol + H_2SO_4 250, 267, von HCl 252, 255, v. p.-Nitrotoluol + H_2SO_4 266; Einw. v. Halogenwasserstoffsäuren auf —, Bamberger **424**, 297ff.
Arylimide als (hypothet.) Zwischenprodd. bei Umsetzungen v. Arylaziden u. v. -hydroxylaminen, Bamberger **424**, 233ff., 294.
Arylstibindihalogenide, Schmidt **421**, 215: Phenylstibin-jodür 218, Chlorür 219; m-Amino- — -chlorür u. -jodür (Halogenide) 216, 223, 225; m-Amino-p-chlor- — -chlorür 231.
Arylstibinoxyde, Schmidt **421**, 215ff.: Phenylstibinoxyd 217; m-Amino- — 225; m-Amino-p-chlor- — 232.
Arylstibinsäuren: Diazosynthese, Schmidt **421**, 176ff., Konstit., Polymerie 179ff., Hydrat.-Geschwind. versch. — 209, Tetrachloride (s. d.) u. Arylchloroantimoniate 185ff., Redukt.-Prodd. 214ff. (s. Stibin-oxyde u. -dihalogenide, Stibiobenzol); Phenyl-stibinsäure 188, 189, Polymerie 193ff., Sulfid, Tetrachlorid 199; m- u. o-Nitrophenyl-

Digitized by Google

— 202, 205, Chlorid 204, 206; p-Chlorphenyl- — 207; m-Nitro-p-chlorphenyl- — 208, Chlorid 210; m-Nitro-p-oxyphenyl- — 212; p-Methoxyphenyl- (Anisyl-) — 213; m-Aminophenyl- — 226.
Arylstibin-tetrachloride, u. Chloroantimoniate, Schmidt 421, 185ff.: Phenyl-stibin- — 199, NH_4-Chlorantimoniat 201; m- u. o-Nitrophenyl- — - — usw. 204, 206; p-Chlorphenyl- — - — 207; m-Nitro-p-chlorphenyl- — - — 210; m-Aminophenyl- — - — 228.
Asymmetrisch: as. Leukobasen d. Malachitgrün- u. d. Krystallviolett-Reihe, Meisenheimer 423, 95ff.; s. a. opt.-akt.
Äthylen, Darst. v. Formaldehyd aus —, Willstätter-Bommer 422, 36ff.
Äthylquecksilberrhodanid, Steinkopf 424, 59.
Azide, s. Arylazide.
Azobenzol-o,o'-diarsinsäure, Kalb 423, 42, 57, 59.
Azoxyverbindungen, aus Arylhydroxylaminen, Bamberger 424, 249, 251, 263, usw., 284.

B.

Benzalaceton, ω-Nitroverb., Wieland-Blümich 424, 80, 90.
Benzaldehyd, spektrochem. Verh. v. o-, m- u. p-Chlor- —, v. Auwers 422, 166.
Benzdihydrindandione s. Dihydrindandione.
Benzdihydrinden, s. Dihydrinden.
Benzhydrinden s. Hydrinden.
Benzhydrol, s. Amino- u. Diamino- —
Benzilsäure, Acetylierung u. acetyl. Reduktion, Herzig-Schleiffer 422, 325ff. (Bildg. v. Diphenylpropionsäure), Acetyl- — -methylester 332.
Benzindandione s. Indandione.
Benzoesäure, spektrochem. Eig. v. o-, m- u. p-Chlor- u. -Brom- — -estern, v. Auwers 422, 166.
Benzolkohlenwasserstoffe, spektr. Eig. d. Halogensubstit.-Prodd. v. —, v. Auwers 422, 160ff.; Kond. v. Toluol u. Cymol m. Diäthylmalonylchlorid, Fleischer 422, 231, 235, 242, 249; Nachweis v. Thiophenen neben — —, Steinkopf-Schubart 424, 5, 16.
Benzophenon, s. Amino- u. Diamino- —.
Benzylenimid, aus Phenylhydroxylamin u. a. Phenylazid, Bamberger 424, 242, 266.
Biphenol, Darst. d. — -diäthyläthers, v. Auwers u. Frühling 422, 222, spektrochem. Eigg. 224.
Biphenylenoxyd, spektrochem. Eigg., v. Auwers u. Frühling 422, 224.

C.

Campher, Absorpt.-Spektren einiger — -Derivate, Rupe 423, 326ff.
Campholreihe, Absorpt.-Spektren einiger Verbb. d. —, Rupe 423, 326ff.
Carbonsäuren, (mono-), aromat., s. Benzoesäure, Naphthalincarbonsäuren; fettarom.: Diphenylpropionsäure aus Benzilsäure, Herzig-Schleiffer 422, 328; α-Phenylpropionsäure u. Ester (a. Formylphenylessigester), Wislicenus-v. Schrötter 424, 221, 229, α-Phenylbuttersäure (desgl.) 424, 230.
Chinole (u. Chinolimide), aus Aryl-hydroxylaminen u. a. -aziden, Bamberger 424, 264, 265, 274, 276 usw., desgl. — -äther 268, 269, 275ff., desgl. — -imidäther 277.
Chinoline: 2-Oxy-3-phenylchinolin (β-Phenyl-α-carbostyril) a. Formylphenylacetanilid, Wislicenus-Erbe 421, 125, 146.

Digitized by Google

Chloral, Kondens. m. Di- u. Trimethoxybenzoeester zu Phthalidderivv., Herzig **421**, 283, 289; -Kond. m. arom. Oxysäuren, Schleußner-Voswinckel **422**, 111ff., 116, 120, Kond.-Vers. m. Phthaliden 132, desgl. m, γ-Coccinsäure 133.
Chromanole, phys. Eig. homol. —, v. Auwers **421**, 17ff., 23; 3,4,6-Trimethyl- — -4, 53, 57.
Chromanone, aus unges. u. a. halogensubst. o-Oxyketonen, v. Auwers **421**, 1ff., 16, 86ff., bes. 110, phys. Eig. homol. — 17, allg. Verh. 20; 6-Methyl- —, v. Auwers **421**, 2, 29, Umw. in d. Chromon 29, 3,3-Dibromverb. 50, Oxaminooxim 51; 2,6-Dimethyl- — **421**, 8, 10, 32, 38, Enolbromid 22, Derivv. 32, 54ff., 3-Bromverb. 39, 3,3-Dibromverb. 56; 3,6- — · —, Bildg., Konstit., Darst. 1, 2, 26, 3-Bromverb. 26, Derivv. 51, 52; 2,2,6-Trimethyl- —, v. Auwers **421**, 15, 45, 47, Derivv. 42, 57, 58, 3-Brom- u. 3,3-Dibromverb. 58; 2,5,7-Trimethyl- — **421**, 87, 90, 97, Derivv. 98; 2,2,5,7-Tetramethyl- — **421**, 91, 101, Derivv. 102.
Chromen (α-), phys. Eig. homol. —e, v. Auwers **421**, 17ff., 24, 2,4,6- u. 3,4,6-Trimethyl-α- — 53, 57; spektrochem. Verh. v. — -Derivaten, v. Auwers **422**, 146 (Vgl. m. o-Oxystyroläthern 147): 2,2- u. 4,6-Dimethyl- — 158, 2,4,6- u. 3,4,6-Trimethyl- — 159.
Chromon, phys. Eig. homolog. —e, v. Auwers **421**, 17ff., 22; 6-Methyl- — 29, -2-Carbonsäure 30; 2,6-Dimethyl- —, v. Auwers **421**, 11, 39, 41, Oxim 56; 3,6-Dimethyl- —, v. Auwers **421**, 27, Oxim 52, -2-Carbonsäure 27.
Citronensäure, Umw. in Acetondicarbonsäure, Willstätter-Pfannenstiel **422**, 5.
Cocain, Stereochemie, Willstätter-Bommer **422**, 22, d- ψ- — (synthet.) 34.
Coccinsäure (γ-), Synthese, Schleußner-Voswinckel **422**, 111ff., 116, 124ff., Anhydrid, Acetylverb., Ester 129—131, Einw. v. Chloral 133.
Cochenillesäure, Versuch d. Synth., Schleußner-Voswinckel **422**, 111, 119.
Cumalin (α-Pyron), spektr. Eigg., v. Auwers **422**, 136, 150.
Cumalinsäure, spektr. Eigg. d. Äthylesters, v. Auwers **422**, 137, 150.
Cumaranone aus sym. m-Xylenol, v. Auwers **421**, 59ff., 64; 1,3,5-Trimethyl- —, Methylierung 70; 1,1,3,5-Tetramethyl- — 61, 69, 70, Bromderivv. 71, 76ff.; 1-Äthyl-3,5-dimethyl- — u. Bromderivv. 68, 84, 99, 2-Acetoxy-(cumaron) 89, 100; 1-Isopropyl-3,5-dimethyl- — 92, 102; allg. ü. Bldg. v. — 108ff.
Cumaron, spektrochem. Eigg. v. — -Derivaten, v. Auwers **422**, 138ff. (Vergleich m. o-Oxystyroläthern 142): 1-Methyl- — 151, 1,4- u. 1,6-Dimethyl- u. 1-Methyl-4-tert.-butyl- — 152, 1,3-Dimethyl-6-isopropyl-, 1-Methyl-6-methoxy- u. 1-Methyl-4-brom- — 153, 1,2,4-Trimethyl- — 154, 1,4-Dimethyl-2-äthyl- — 155; ferner 2-Acetoxycumarone: 1,4-Dimethyl-, 1-Äthyl-4-methyl-, 1-Isopropyl-4-methyl-, 1-Äthyl-3,5-dimethyl- 156, 157.
Cyclohexen, Add. v. N_2O_3, Pseudonitrosit u. Umwandl., Wieland-Blümich **424**, 77, 86, Nitro- — 87; Einw. v. NO_2 88.

D.

Desoxybenzoin, Bildg. v. — -Oxim u. v. α-Nitro- — -acetal aus Dinitrostilben, Wieland-Blümich **424**, 105, 106.
Diaminobenzhydrol: Kond. v. tert. Aminen mit Tetraalkyl- —, Meisenheimer **423**, 96, Darst. v. 4,4'-Dimethyl-diäthyl- — 97.

Digitized by Google

Diaminobenzophenone, Darst. der Tetraalkyl- —, Meisenheimer **423**, 77ff. (Dimethyldiäthyl- 93).
Diaminotriphenylmethane (Malachitgrün-leukobasen): 4,4'-Dimethyldiäthyl- —, Meisenheimer **423**, 98; Vers. d. Darst. opt.-akt. — 105ff., Jodmethylat u. Bromcamphersulfonat des Dimethyldiäthyl- — 109, 111, desgl. Sulfosäure u. Chinin- u. Brucinsalz ders. 113ff.
Diarylstibin(hydro)oxyde u. Chlorüre, Schmidt **421**, 233ff.: Diphenylstibin-oxyd 234; m,m'-Diamino- — - — -hydroxyd u. Chlorür 239, 240.
Diarylstibinsäuren u. (tri-)Chloride, Schmidt **421**, 233ff.: Diphenylstibinsäure 235; m-Amino-diphenyl- — 238; m,m-Diamino- — - — u. Chlorid 241.
Diazoniumsalze, Einw. v. Na-Arsenit, Schmidt **421**, 159ff., v. Antimonit 166, 174ff., v. $SbCl_3$ 177, 189 („Diazosynthese v. Arylarsin- u. -stibinsäuren").
Dibenzalaceton, Einw. v. NO_2 (Dinitrür u. Umwandl.), Wieland-Blümich **424**, 79, 90.
Dicarbonsäuren, aliphat., s. Malonsäure, Octadiensäure; arom., s. Phthalsäure.
Dihydrindan-6,8-dion: 5-Methyl-2-diäthyl-7-diäthyl-v- —, Fleischer **422**, 234, 248; 4-Methyl-8-isopropyl-2-diäthyl-6-diäthyl-s- — 235, 253.
Dihydrinden, 4-Methyl-8-isopropyl-2-diäthyl-6-diäthyl-s- —, Fleischer **422**, 237, 253.
Dihydronaphthalin, Kond. m. Diäthylmalonylchlorid, Fleischer-Siefert **422**, 302; Einw. v. NO_2, Bldg. v. β-Naphthyldiazoniumnitrat, Wieland-Blümich **424**, 78, 89.
Dihydronaphthindandion, Diäthyl- —, Fleischer-Siefert **422**, 303.
Diketodicarbonsäuren: s. Succinyldiessigsäure.
Diketone, 1,2- —: sym. m-Xylenyl-äthyldiketon, p,p'-Dinitroosazon, v. Auwers **421**, 84, 90, 100; 1,3- —: 5-Methyl-2-methoxybenzoylaceton, Darst., phys. Eig., Umw. in d. Chromanon, v. Auwers **421**, 40; Diäthyl-di-p-toluylketon, Fleischer **422**, 233, 244; Indandione u. Dihydrindandione s. d.
Dinitroolefine (1,2-) aus Acetylenen + N_2O_4, Wieland-Blümich **424**, 100, 103ff. (s. d. Olefine), Einw. v. Alkali 101, 106.
Dinitrüre v. Olefinen, Wieland-Blümich **424**, 74ff.
Dioxycarbonsäuren, fettarom.: 5-Methyl-3-oxy-2-carboxyphenyl-trichloräthanol, Schleußner-Voswinckel **422**, 116, 121 (Lacton s. b. „Phthalid").
Dioxydicarbonsäuren, fettarom.: 5-Methyl-3-oxy-2-carboxymandelsäure, Schleußner-Voswinckel **422**, 116, 122, 123, Oxyd. 124, Bildg. e. Phthalids 117.
Diphenyl, spektrochem. Eigg., v. Auwers u. Frühling **422**, 224, s. a. Biphenol; Oxyamino- u. Diamino-verbb. des — aus Arylhydroxylaminen u. a. Arylaziden, Bamberger **424**, 243, 250.
Diphenylenarsin s. Arsanthren.
Diphenylarsinchlorid, m,m'-Diamino- —, Wieland-Rheinkober **423**, 37.
Diphenylarsinchlorid-o-arsindichlorid, u. Umwandl. in Arsanthrenchlorid, Kalb **423**, 44, 45, 63.
Diphenylarsinsäure: m,m'-Dinitro- — u. m,m'-Diamino- —, Wieland-Rheinkober **423**, 36; o-Nitro- —, Kalb **423**, 59; o-Amino- — 60 (Umw. in Diarsinsäure 62).
Diphenylarsinsäure-o-arsinsäure, Bildg., Darst., Kalb **423**, 41, 42, 56, 62, Verh. 43, Red. z. Arsanthrenchlorid 45, 63; m-Nitro- — -o- —.

Digitized by Google

Wieland-Rheinkober **423**, 10, 82; m-Amino- — -o- — u. Umwandl. 33, 34.
Diphenyläthan, (α- u. β-) Dinitro- — (Stilbendinitrüre), Wieland-Blümich **424**, 74, 81ff., 84.
Diphenylmethan, u. p-Methyl- —, spektrochem. Eigg., v. Auwers u. Frühling **422**, 224; Tetramethyldiamino- —, Meisenheimer **423**, 99.
Diphenylnaphthylmethan: 4-Dimethylaminophenyl-4-dimethylamino-1-naphthyl-phenylmethan, Meisenheimer **423**, 103, Jodmethylat 112.
Diphenyloxyd, Diamino-verb., aus Phenylhydroxylamin, Bamberger **424**, 245.
Diphenylpropionsäure s. fettarom. Carbonsäuren.

E.

Ekgonin, vollst. Synth. v. r- —, Willstätter-Bommer **422**, 15tf., Stereochemie des — 18ff., r- ψ- — -methylester 32, erschöpf. Methylierung dess. 35.
Enzyme, s. Peroxydase.
Esterkondensation: s. Phenylessigsäure(-anilid u. -piperidid).
Eugenol, Hg-Derivv., Manchot **421**, 317, 319, 329; desgl. v. — -methyläther 317, 326ff.

F.

Flavanon, 6-Methyl- — aus Benzal-o-aceto-p-kresol, v. Auwers **421**, 92, 103, 3-Bromverb. 105.
Fluoren, Darst. u. spektrochem. Eigg. v. 9-Methyl- —, v. Auwers u. Frühling **422**, 223, 224.
Formaldehyd, Darst. a. Äthylen, Willstätter-Bommer **422**, 36ff.
Formylphenylbenzylessigsäure (α,α-), Äthylester, Wislicenus-v. Schrötter **424**, 230.
Formylphenylbernsteinsäure, Äthylester, Wislicenus-v. Schrötter **424**, 231.
Formylphenylbuttersäure (α,α-), Äthylester, Wislicenus-v. Schrötter **424**, 229.
Formylphenylessigsäure, Isomerie d. Derivate, Wislicenus-Erbe **421**, 119ff.; Anilide: α- u. β-Form 120, 124, 131ff., Alkoholate ders. 122, 134, Hitzezersetzg. 140ff., Phenylhydr. u. Pyrazolon 143, Einw. v. C_6H_5NCO 145, Bildg. v. Oxyphenylchinolin (Phenylcarbostyril) 125, 146, Oxyd. 147; Piperidide: α- u. β-Form 129, 150ff., Hydrat 153, Alkoholate 154, Phenylhydr. 155; Alkylierung der — - Ester, Wislicenus-v. Schrötter **424**, 215ff.; Methylierung: m. CH_3J u. m. Dimethylsulfat 219, 220, Enol-methyläther (223) u. α,α-Formylphenylpropionester (225), Einw. v. Phenylhydr. a. d. Methylderivv. 226, Spaltg. ders. 227; Äthylierung m. C_2H_5J u. m. Diäthylsulfat 228, Enol-äthyläther u. α,α-Formylphenylbutterester 229; Benzylierung: Formylphenylbenzylessigester 230; Einw. v. Bromessigester: Formylphenylbernsteinester 231; Enol-Carbäthoxyverb. 232.
Formylphenylpropionsäure (α,α-), Äthylester, Wislicenus-v. Schrötter **424**, 225.
Furazan: Phenyloxy- — u. Dibenzoylverb., Wieland **424**, 114, 115.
Furoxane (Glyoximperoxyde), Konstit., Wieland **424**, 107ff., Phenyl- — (2 Formen) 103, 112ff.

Digitized by Google

G.

Galloflavin, Konstit., Herzig **421**, 247ff., Verhältnis zu Iso- —, Esterbildung des Iso- — 257, 281; Isogalloflavin: Abbau dch. Zn + KOH 250, 266ff. (Verbb. $C_{12}H_{10}O_7$ u. $C_{10}H_8O_6$ u. Derivv.), acetylier. Red. 253, 276; Trimethyloisogalloflavin: Abbau dch. Destill. 248ff., 258ff. (Bldg. v. Trimethoxyphthalid 264), acetyl. Red. 254, 279ff.
Glyoximperoxyde s. Furoxane.

H.

Halogenarylamine, aus Aryl-hydroxylaminen u. a. -aziden + Halogenwasserstoff, Bamberger **424**, 252, 255, 277, usw., 297ff., Dihalogenamine aus Monohalogenarylhydroxylamin + H_2SO_4 261.
Halogenverbindungen, aromat., spektrochem. Eig., v. Auwers **422**, 160ff. (Mono- u. Di-halogen-benzolkohlenwasserstoffe, Halogenbenzoeester, -benzaldehyde, -zimtester).
Harnsäure: Umwandl. in Pseudoharnsäure (u. Alkylier. ders.), Biltz-Heyn **423**, 185, 187, 190, Methylierung m. Dimethylsulfat 192; Methylierung des Di-K-Salzes mit Dimethylsulfat (3,9-Di-), Biltz-Krzikalla **423**, 255, 259; — -Glykol-äthylhalbäther, Biltz-Max **423**, 316; 1-Methyl- —: Glykol existiert nicht, Biltz **423**, 288; 7-Methyl- — u. Abkömmlinge, Biltz-Marwitzky-Heyn **423**, 122ff.: Darst., Eig. 125, Umsetz. 132ff., Acetylverb. 132, Glykol-dimethyl-, -diäthyl- u. äthylhalb-äther 133—135, 140, 5-Chloriso- — - — 138, Pseudo- — - — (s. d.) 128, 142ff.; 1,3-Dimethyl- —: präparat. Darst. a. —, Biltz-Heyn **423**, 185ff., 191, Methylierg. 242, 245; 1,9-Dimethyl- —: Abkömmlinge, Biltz-Strufe **423**, 227ff., Darst. 227, 229, Derivv. s. d. Isoharnsäure, 1,9— - — aus 3,9- — - — -glykoläther 257, 267; 3,7-Dimethyl- —: Glykol aus Methylharnstoff + Methylalloxan, Biltz **423**, 291; 3,9-Dimethyl- —: Glykol-methyl- u. -äthylhalbäther aus Abk. v. 1,9- — - —, Biltz-Strufe **423**, 234ff., Darst. u. Abkömml., Biltz-Krzikalla **423**, 255 ff., 259, Acetylverb. 263, Methylierg. (Tetra-) 264, Glykol-dimethyl- u. -diäthyläther 265, 266, Umwandl. ders. in 1,9- — - — u. -pseudo- — 257, 267, Glykol-methyl- u. -äthyl-halbäther 270, 271, Glykol 275 (HClO-Ester 274); 7,9-Dimethyl- — u. Abkömmlinge, Biltz-Bülow **423**, 159ff.: Darst., Eig. 161, Glykol 166, 171, 175, Glykol-dimethyl- u. -diäthyläther 168, 169, Glykol-methyl- u. -äthylhalbäther 170, 171, Dichlorid 174, Alkylierung mit Dimethylsulfat (zu 1,7,9-Trimethyl-), verschied. Wrkg. v. CH_3J 161, 176; 1,3,9-Trimethyl- —: Darst., Biltz-Strufe **423**, 243, 245, 247, 249, Umwandl. 249, Glykol-methyl- u. -äthylhalbäther 253, 254; Tetramethyl- —: Darst. a. 3,9-Dimethyl- —, Biltz-Krzikalla **423**, 264; 1-Methyl-9-äthyl- —: Darst. u. Umwandl., Biltz-Strufe **423**, 237, 239, Glykoldimethyläther 240; 1,3-Dimethyl-7-äthyl- —: Darst., Biltz-Zellner **423**, 198, Glykoldimethyläther 199; 7-Äthyl- — u. Abkömmlinge, Biltz-Marwitzky-Heyn **423**, 147ff.: Darst. 149, 150, Glykol-dimethyl-, diäthyl- u. -äthylhalb-äther 151—153, Glykol-hypochlorit 157; 7,9-Diäthyl- —: Umwandl. d. Glykols in 1,3-Diäthylhydantoin, Biltz-Max **423**, 295; 1-n-Propyl-3,7-dimethyl- —: Darst., Biltz-Max **423**, 321, Glykoldimethyläther 320; 1-n-Butyl-3,7-dimethyl- —: Darst., Biltz-Max **423**, 323, Glykoldimethyläther 322; Thio- — s. d.

Digitized by Google

Harnsäureglykole u. deren Äther, s. d. Harnsäuren; Bildg. von —en aus Alloxanen u. Harnstoffen, Biltz **423**, 282ff., Beständ. d. substit. — 285.
Harnstoffe, Acetylierung, Behrend-Härtel **422**, 77, 78; Einw. v. —en auf Alloxane (Bildg. v. Harnsäureglykolen od. v. Kaffoliden), Biltz **423**, 282ff., Methyl- — + Methylalloxan 290.
Harzbildung, bei Einw. v. verd. Alkali a. Acetaldehyd, quant. Best., Hammarsten **421**, 293ff., **304**, 314.
Harzsäure, einheitliche — s. Pinabietinsäure; die —n der finnländ. Kiefer, Aschan **424**, 148; ältere Literatur über —n, Virtanen **424**, 150ff.
Hemellithenol, -Äther, s. Phenoläther.
Heterocycl. Verbb.: spektrochem. Eigg. O-haltiger — —, s. Spektrochemie.
Hexahydrocymol, Mono- u. Dibenzoylverb. des 1,2-Diamino- aus Terpinennitrosit, Wieland-Reindel **424**, 94, 98.
Hydantoin: 1,3-Diäthyl- —, Biltz-Max **423**, 295.
Hydantoincarbonsäure-5: 1-Methyl-5-methoxy- — -methylester, Biltz-Marwitzky-Heyn **423**, 136; 1-Äthyl-5- — - - - - 154; 1,3-Dimethyl-5- — - - - - 172; 3-Methyl-5-oxy (u. 5-methoxy)- — -amid, Biltz-Krzikalla **423**, 272, 278; 5-Methoxy- —: Methylester, Biltz-Max **423**, 304, Amid, Methyl- u. Äthylamid 307—309, 315; 5-Äthoxy- — -amid, Biltz-Max **423**, 317; 1-Methyl-5-methoxy- — -amid, -methyl- u. -äthylamid, Biltz-Max **423**, 310, 313, 314; 1,5-Dimethyl-5-methoxy- — -amid, Biltz-Max **423**, 312.
Hydrinden: 5-Methyl-2-diäthyl- —, Fleischer **422**, 234, 247, 248; 4-Methyl-2-isopropyl- — 251, 252; — des Thianthrens s. d.
Hydrochinone, aus Aryl-hydroxylaminen u. -aziden, Bamberger **424**, 258, 263, 264 usw.; desgl. Äther der — 259, 275ff.
Hydroxylamine, s. Arylhydroxylamine.
Hydurilsäure, Bildg. v. Tetramethyl —, Biltz-Strufe **423**, 220.

I.

Indandion (1,3), Synthese von —en, Fleischer **422**, 231ff.; 5-Methyl-2-diäthyl- — 232, 243, Oxyd. zu 5-Carboxy-2- — - — 245, Nitroverb. 246; 4-Methyl-2-diäthyl- — 233, 243; 4-Methyl-7-isopropyl-2-diäthyl- — (Cymol-diäthyl- —) 235, 250, 5- u. 6-Acetylverb. 237, 255; 4-Oxy-7-methoxy- u. 4,7-Dimethoxy-2-dimethyl- — 239, 259, 260; Veratrol-, Guajacol- u. Brenzcatechin-dimethyl- — (u. Acetylderiv. der letzt.) 240, 261ff.; 2-Dimethyl- — -6,7-dicarbonsäure u. -4,5,6,7-tetracarbonsäure 294; 2-Diäthyl- — -6,7-dicarbonsäure **422**, 302; 2-Dimethyl- — -5,6,7-tricarbonsäure 306; 2-Diäthyl- — -5,6,7-tricarbonsäure 310; 2-Diäthyl- — 5-carbonsäure 315; Naphth- — s. d.; — des Thianthrens s. Thianthren; — des Tetrahydronaphthalins s. Tetrahydronaphthindandion; desgl. des Dihydronaphthalins: desgl. des Tetrahydroacenaphthens; — des Tetrahydrodiphenyls s. Tetrahydrophenylindandion; — des Acenaphthens s. d.
Isoapokaffein, Biltz-Strufe **423**, 232.
Isoharnsäure: 7-Methyl-5-chlor-$\Delta^{4,9}$- —, Biltz-Marwitzky-Heyn **423**, 138; 1,9-Dimethyl-4-chlor-$\Delta^{5,7}$- —, Biltz-Strufe **423**, 227, 230, Umw. in 5-Alkoxypseudoharns. 231ff.; 1-Methyl-9-äthyl-4-chlor-$\Delta^{5,7}$- — 238; 1,3,5-Trimethyl-4-chlor-$\Delta^{5,7}$- — 249, Umwandl. 250ff.

Digitized by Google

Isoxanthin ($\Delta^{7,8}$-), Bldg. v. alkylierten —en, Biltz-Strufe **423**, 200ff.; 9-Methyl- —: Darst. 205, 8-Brom- — (u. Perbromid) 208, 209, 213, Methylierung 202, 211; 3,9-Dimethyl- — 202, 211; 9-Äthyl- — 215; 1,9-Dimethyl- — 217 (Umw. in Dimethylharnsäure 227, 229); 1-Methyl-9-äthyl- — 219 (Umw. in die Harnsäure 238, 239); 1,3,9-Trimethyl- —: Darst., Eig. 223, 8-Brom- u. 8-Methoxyverb. 246, Umw. in d. Harnsäure 243, 246; 1,3-Dimethyl-9-äthyl- — 225.

K.

Kaffolid, Bildg. v. —en aus Alloxanen u. Harnstoffen, Biltz **423**, 282ff.; 3-Methyl- —, Biltz-Krzikalla **423**, 277; 3,7-Dimethyl- — (Isoapokaffein), Biltz-Strufe **423**, 232, 291; 1,3,7-Trimethyl- — (Allokaffein), Biltz-Krzikalla **423**, 181; 1-Äthyl- —, Biltz-Marwitzky-Heyn **423**, 157.

Ketondicarbonsäuren: s. Acetondicarbonsäure.

Ketone: aliphat., s. Aceton; aromat., s. Desoxybenzoin, Kresylketone, Xylenylketone; unges., s. Benzal- u. Dibenzalaceton; — d. Thiophenreihe s. Thienylketone.

Ketosäuren: Absorpt.-Spektren v. Mentholestern einiger —, Rupe **423**, 326ff.; γ- —, fettarom.: Tetrahydronaphthalin-1-isobutyryl-2-carbonsäure, Fleischer-Siefert **422**, 289, desgl. — -1-diäthylacetyl-2- — 299, 2-Dimethyltetrahydronaphth-α,β-hydrinden-4(5)-isobutyryl-5(4)-carbonsäure 292, Benzol-diäthylacetyl-5-tetrahydrophenyl-carbonsäure 315.

Kohlenwasserstoffe, aliphat. unges., s. Äthylen; aromat. (s. a. Benzolkohlenwasserstoffe): Kond. v. Dialkylmalonylchloriden m. partiell hydrierten — —, Fleischer-Siefert **422**, 272ff.; unges. arom.: Hg-Verbb. v. Styrol, Safrol, Eugenol, Manchot **421**, 316ff.

Kolloide: Arylstibinsäuren, Schmidt **421**, 182.

Kondensation: v. Phenoläthern mit Halogeniden unges. u. halog. Säuren, v. Auwers **421**, 1ff.; v. Chloral m. methoxysubstit. Benzoestern, Herzig **421**, 283, 289; Esterkondensation s. Phenylessigsäure; v. Malonylchloriden mit aromat. Verbb. s. Malonsäure; Aldol- — des Acetaldehyds dch. verd. Alkali, quant. Best., Hammarsten **421**, 293ff., desgl. des Acetons 311; innere Acetessigester- — v. Pyrrolidindiessigestern, Willstätter-Bommer **422**, 17, 29, Ausbleiben ders. bei zugehör. Pyrrolderiv. 25; — v. Säureaniliden m. tert. Aminen dch. $POCl_3$, Meisenheimer **423**, 79, 80; — v. Säurechloriden od. -anhydriden mit Thiophenen dch. P_2O_5 (Thienylketone), Steinkopf-Schubart **424**, 2ff.

Kresol (p-), Einw. v. Chloriden ungesätt. u. halogen. Säuren a. — -äther, v. Auwers **421**, 1ff., 25, 31; -Crotonsäureester u. Umlag. in e. Oxyhydrindon 36; p- — -methyläther s. Phenoläther.

Kresotinsäure s. (arom.) Oxysäuren.

Kresylketone, v. Auwers **421**, 1ff.; gesättigte: β-Chlorisobutyro-p-kresol 25; o-Propio-p-kresol, Umw. in e. Chromon 27, p-Nitrophenylhydrazon 28; o-Isovalero-p-kresol 14, 48; β-Chlorbutyro-p-kresol u. Acetylverb., Umw. in Chromanon 105ff.; ungesätt.: o-Propenyl-p- — u. Umlag. z. Chromanon, 5, 9, 30ff., HCl-Add.-Prodd. 105, Acetylverb. u. Dibromid ders. 106, 107; o-Isobutenyl-p- — u. Uml. 12, 46ff., Anl. Prod. v. Semicarbazid 43, HCl-Add.-Prodd. u. Dibromid 49; Benzal-o-aceto-p-kresol u. Dibromid, u. Uml. z. Flavanon 92, 103ff.

Digitized by Google

L.

Lactone: arom., s. Phthalid.
Leukobasen s. Di- u. Triaminotriphenylmethan.

M.

Malonsäure: Diäthyl- — -chlorid (Darst. **422**, 295), Kond. m. Toluol u. p-Cymol, Fleischer **422**, 231, 235, 242, 249, m. α- u. β-Methylnaphthalin 238, 256, 257; Dimethyl- — chlorid, Kond. m. d. Dimethyläthern d. Dioxybenzole 238ff., 258ff., m. Anisol **241**, 264, m. Thianthren 268; Kond. v. Dimethyl- u. Diäthyl- — -chlorid m. partiell hydrierten arom. Kohlenwasserstoffen, Fleischer-Siefert **422**, 272ff., 277ff.
Mekonin, Bildg., Herzig **421**, 289, 291.
Mellophansäure, s. arom. Tetracarbonsäuren.
Menthol: Absorpt.-Spektren v. — -Estern einiger Ketosäuren, Rupe **423**, 326ff.
Mercurierung s. Quecksilber.
Mesitol, -äther, s. Phenoläther.
Methylammoniumjodid, Eig., Schmelzp., Biltz-Max **423**, 300.
Methyloxalursäure, Konstit., Behrend-Härtel **422**, 74ff., 77, 80, Darst. 83, 84, Acetylierg. 77, 93; Äthylester: Darst. 85, Acetylierg. 79, 103.
Methyloxycarboxymandelsäure, s. (fettarom.) Dioxydicarbonsäuren.
Methyloxycarboxyphenyltrichloräthanol, s. (fettarom.) Dioxycarbonsäuren.

N.

Naphthalin, Spektrochemie v. — u. Abkömmlingen (Methyl- u. Halogenverbb., Naphtholäther, Ester v. Carbonsäuren u. deren Äther, Methoxy- — -aldehyd), v. Auwers u. Frühling **422**, 192ff.; Konstit. des — 206ff.; Oxy- — s. Naphthole; Kond. v. α- u. β-Methyl- — m. Diäthylmalonylchlorid, Fleischer **422**, 238, 256, 257; s. a. Di- u. Tetra-hydro- —.
Naphthalinaldehyd, 4-Methoxy-1- —, spektrochem. Eigg., v. Auwers u. Frühling **422**, 198ff.
Naphthalincarbonsäuren, Darst. v. 1- u. 3-Methoxy-2-naphthoesäure u. -Estern, v. Auwers u. Frühling **422**, 197; spektrochem. Eigg. v. Naphthoe- u. Naphthalsäureestern 199ff.
Naphthdihydrindandion, 2-Dimethyl-5-dimethyl- —, Fleischer-Siefert **422**, 291.
Naphthdihydrinden, 2-Dimethyl-5-dimethyl- —, Fleischer-Siefert **422**, 292.
Naphthindandion: α- u. β-Methylnaphthdiäthylindandion, Fleischer **422**, 256, 258.
Naphthole: 2,3- u. 2,7-Dioxynaphthalindiamyläther, Darst., v. Auwers u. Frühling **422**, 195; spektrochem. Eig. v. — -äthern 199ff.
Nitrophenyl- s. „Aryl-".
Nitrose Gase, s. Stickstoffdi- u. -trioxyd.
Nitrotoluol (ω-), s. Phenylnitromethan.

O.

Octadiensäure aus N-Methylpyrrolidindiessigester, Willstätter-Bommer **422**, 28.
Olefine, Add. v. N_2O_3 u. v. N_2O_4 (Pseudonitrosite u. Dinitrüre); Wieland **424**, 71ff., 75ff., s. Stilben, Cyclohexen, Dihydronaphthalin.

Digitized by Google

Optisch-aktive, Vers. z. Darst. v. — —n Leukobasen d. Triphenylmethanreihe, Meisenheimer 423, 105ff.; Einfl. d. Konstit. a. d. Drehungsvermögen — — Subst., Absorpt.-Spektra einiger — — Subst., Rupe 423, 324ff. (Menthylester v. Ketosäuren, Campher- u. Camphol-Derivate).
Oxalsäure, Acetylierg. d. Amid-äthylesters (Oxamäthans), Behrend-Härtel 422, 98; s. a. Oxalur- u. Methyloxalursäure.
Oxalursäure, Darst., Behrend-Härtel 422, 81, Acetylierg. 76, 86 (Acetylverb. u. Harnstoffsalz ders. 90, 91); Äthylester: Darst. 82, Acetylierg. 78, 94; Methyl- — (s. d.): Konstit., Acetylierg. 77ff., 80.
Oxamäthan, s. Oxalsäure.
Oxyaldehyde: β- — s. Aldol.
Oxycumarone (2-) s. Cumaranone.
Oxydiarylamine, aus Aryl-hydroxylaminen u. a. -aziden, Bamberger 424, 243, 267.
Oxydicarbonsäuren: arom., s. Coccinsäure.
Oxyhydantoincarbonsäure = Alloxansäure, s. Hydantoincarbonsäure.
Oxyhydrindone, aus unges. o-Oxyketonen: 3,4-Dimethyl-7- —, v. Auwers 421, 9, 34, a. Kresolcrotonester 36; 3,3,4-Trimethyl-7- —, 16, 46 (Semicarb.); allg. ü. Bldg. v. — 111.
Oxyketone: aromat.: 1-Isobutyryl-5(6)-oxy-2(3)-methoxybenzol, Fleischer 422, 239, 260; Isobutyrylphenol 422, 265; unges. o- — aus p-Kresol bzw. m-Xylenol, Ringschluß, v. Auwers 421, 1ff., 12, 59ff., 86ff., 94ff., 105ff., Umw. in Chromanone 8, 16, 17, 35, 86ff., s. bes. 110, in Oxyhydrindone 9, 12, 34, 46, 111, in Cumaranone 59ff., 86ff., in Flavanone 92, 103; s. a. Kresylketone, Xylenylketone.
Oxysäuren: arom., Kond. m. Chloral, Schleußner-Voswinckel 422, 111ff., Kond. d. m-Kresotinsäure, 116, 120; fettarom. —, s. Benzilsäure.
Oxystyrol, Vergleich des spektrochem. Verh. d. — -Äther mit dem d. Cumarone, v. Auwers 422, 142, desgl. m. d. d. α-Chromene 147.

P.

Parabansäure, Acetylierg. (Aufspaltg.), Behrend-Härtel 422, 100, Methyl-acetyl- — 108.
Pentacarbonsäuren, aromat., Benzolpentacarbonsäure, Bildg., Fleischer-Siefert 422, 310.
Peroxydase, Willstätter 422, 47ff., Vermehrung d. Enzyms in d. Pflanzenwurzel während d. Dialyse 47, lösliche u. unlösl. — 51, Adsorption d. — 58ff., Elution 62ff., präparat. Anwendg. d. Adsorpt. 67, Darst. d. — 71ff.
Phenarsazin: Chlorid, Darst. u. Umwandl., Wieland-Rheinkober 423, 3ff., 12ff. (Farbe d. Chlorids 4), Oxyd 12, Methyläther 13, Acetat u. Sulfid 14; freies —: Darst. 5, 16, Eig., Verh. 6, 7, 17; N-Methyl- — -chlorid 18; o- u. p-Nitro- — -chlorid 21; p,p'-Dinitro- — -chlorid 20; p- u. m-Amino- — -chlorid 27, 29.
Phenarsazinsäure, Wieland-Rheinkober 423, 4, 22; o- u. p-Nitro- — 8, 23, 24; p,p'-Dinitro- — 24; o- u. p-Amino- — 9, 25, 26; p,p'-Diamino- — 28; m-Amino- — 28, 30.
Phenetol, s. Phenoläther.
Phenole, spektrochem., Eigg. d. —, v. Auwers 422, 173ff.; — aus Aryl-hydroxylaminen u. a. -aziden, Bamberger 424, 292; s. a. Kresol, Xylenol.

Digitized by Google

Phenoläther, Kond. mit Säurechloriden, v. Auwers **421**, 1ff., 59ff., 86ff.; Mercurierung, Manchot **421**, 331ff.; Hg-Verbb. d. p-Kresolmethyläthers 335ff., desgl. d. Anisols 340ff., desgl. d. Phenetols 343ff.; spektrochem. Eigg. d. —, v. Auwers **422**, 173ff., Darst. v. Hemellithenol-methyl- u. -äthyläther u. v. Mesitoläthyläther 180; Kond. d. Dimethyläther der Dioxybenzole m. Dimethylmalonylchlorid, Fleischer **422**, 238ff., 258ff., desgl. des Anisols 241, 264.
Phenyl- s. a. „Aryl-".
Phenylacetylen, Einw. v. NO_2, Wieland-Blümich **424**, 100, 103, v. N_2O_3 102, 113.
Phenylarsin-verbb.: o-Nitro- — -dichlorid u. -oxyd, Kalb **423**, 54, 55; o-Brom- — -dichlorid u. -Oxyd 69, 70; o-Oxy- — -oxydanhydrid 52, 70, o-Oxy- — -dichlorid 71.
Phenyläthylen, Hg-Derivv., Manchot **421**, 319, 329; α,β-Dinitro- — aus Phenylacetylen, Wieland-Blümich **424**, 103.
Phenylendiarsin-oxychlorid (o-), Kalb **423**, 74.
Phenylendiarsinsäure (o-), Kalb **423**, 72, 74.
Phenylessigsäure, Kondens. d. Anilids m. Ameisenester, Wislicenus-Erbe **421**, 119, 130; Darst. d. Piperidids 148, Kondens. dess. wie o. 129, 150; Darst. d. Diphenylamids 157, Kond. wie o. 120, 157.
Phenylfurazan s. Furazan.
Phenylfuroxan s. Furoxan.
Phenylnitromethan, ω-Bromverb. u. Umwandl. in Diphenyldinitroäthan, Wieland-Blümich **424**, 84.
Phenylphenylenarsenchlorür, Schmidt **421**, 170.
Phenylphenylenarsinsäure, Schmidt **421**, 167, 170.
Phenyl-quecksilberrhodanid, Steinkopf **424**, 60.
Phenyl-8-thioharnsäure (9-), Biltz-Strufe **423**, 225.
Phosphorpentoxyd: Katalysator bei Kond. v. Säure-chloriden od. -anhydriden m. Thiophenen, Steinkopf **424**, 2ff. (gemischtes Phosphorsäure-Anhydrid?).
Phthalid, 3,4,5-Trimethoxy- —: aus Trimethylo-isogalloflavin, Herzig **421**, 264, Synth. v. 3,4,5- — - — u. d. 2-Trichlormethylverb. u. d. 2-Carbonsäure 283ff.; 5,6-Dimethoxy- — u. 2-Trichlormethylverb. u. -Carbonsäure 289ff.; 5-Methyl-7-oxy-3-dichlormethyl- —, Schleußner-Voswinckel **422**, 116, 120; 5-Methyl-3,7-dioxy- — 125; 5-Methyl-7-oxy- — 126, 127.
Phthalsäure, 3,4,5-Trimethoxy-o- —, Eig., Herzig **421**, 286.
Pinabietin, Bildg., Virtanen **424**, 166, Konstit. 168ff., Darst., Eig. 208, Bromid 210, Sulfosäure 211, Dest. m. S (Retenbildg.) 168, 212, Oxydat. 213ff.
Pinabietinsäure: Vork., Aschan **424**, 117ff., Isolierg., Reinig. 120ff., Salze 127, Verh. 129ff., Farbreakt. 132, Mol.-Gew. 135, Dreh.-Vermög. 137ff.; Konstit. d. —, Virtanen **424**, 150ff., 173ff., Reinig. d. — 158, 186, Dreh.-Vermög. 183, Salze 188, Methyl- u. Äthylester 189, 190, Chlorid 192 (Zers. dess. 166, 208), Add. v. 2HBr, v. 1HJ 162, 193, v. 2Br 163, 195, Jodzahl 165, 196, Hydrierung 161, 197, Destill. mit S (Retenbildg.) 175, 199, Oxydat. 162, 200ff., Dinitro- — (u. Salze, Ester u. Red.) 205ff., Sulfosäure 208.
Pseudoharnsäure: Darst. v. — aus Harnsäure, Biltz-Heyn **423**, 187 (5-Chlor- — 188), Methylierung 185, 186, 190; Einw. v. NH_3 u. v. Aminen auf 5-Alkoxy- —, Biltz-Max **423**, 303, 304ff.; 7-Methyl- —: Darst., Biltz-Marwitzky-Heyn **423**, 128, Umsetz. 142ff., -5-chlor- — 142, -5-methoxy- — 145, -5-äthoxy- — 146, Methylierung von 7-Methyl- —, Biltz-Zellner **423**, 193; 9-Methyl- —: Methylierung

Digitized by Google

(1,3,9-Tri-) **423**, 243, 247; 1,3-Dimethyl- —: präparat. Darst., Biltz-Heyn **423**, 185ff., 190; 1,9-Dimethyl- —: Darst., Eig., Biltz-Strufe **423**, 231, 233, 5-Methoxy- u. 5-Äthoxyverb. 232, 233 (Umwandl. ders. in 3,9-Dimethylharnsäureabk. 234), Bildg. v. 1,9- — - — aus 3,9- — -harnsäure-glykol 257, 267, Methylierg. (1,3,9-Tri-) 270, 5-Chlor-, 5-Methoxy- u. 5-Äthoxyverb. 273, 274; 1,3,7-Trimethyl- —: Darst., Biltz-Zellner **423**, 193, 5-Chlor- u. 5-Äthoxyverb. 196; 1,3,9-Trimethyl- —: Darst. **423**, 243, 247, 5-Alkoxyverbb. 250; 1-Methyl-9-äthyl- —: 5-Methoxy- u. 5-Äthoxyverb., **423**, 240, 241; 7-Äthyl- —: Darst. **423**, 149, -5-methoxy- u. -5-äthoxy- 156, 157, Methylierung, Biltz-Zellner **423**, 198; Thio- — s. d.

Pseudonitrosite, aus Olefinen + N_2O_3, Konstit., Wieland-Blümich **424**, 71ff.

Purine: 2,6-Dioxy-$\Delta^{7,8}$- — s. Isoxanthine.

Pyran, spektr. Eigg. v. Methyl-α- —, v. Auwers **422**, 135, 149.

Pyrazolon (5-): 1,4-Diphenyl-4-methyl- —, Wislicenus-v. Schrötter **424**, 226.

Pyrone (α-), s. Cumalin u. Cumalinsäure.

Pyrrol, Synth. d. — -2,5-diessigsäure-äthylesters, Willstätter-Bommer **422**, 23; desgl. N-Methyl- — -2,5- — : Äthylester 14, Säure u. Methylester 24, Red. d. Äthylesters 26.

Pyrrolidin, N-Methyl- — -diessigester a. N- — -pyrrol- —, Willstätter-Bommer **422**, 16ff., 26, innere Kond. zu Tropinonderiv. 17, 29, Jodmethylat u. erschöpf. Methyl. (Octadiensäure) 27, 28.

Q.

Quecksilber, — -Derivate v. Körpern mit mehrf. Bindung, Manchot **421**, 316, 319ff. (s. Eugenol, Safrol, Styrol); Best. v. — in org. Verbb. **421**, 321, 322; — -Derivv. v. Phenoläthern (s. d.) **421**, 331ff.; Äthyl- u. Phenyl- — -rhodanid, Steinkopf **424**, 59, 60; Best. v. — in org. Subst. **424**, 34ff.; Thiophen- — -verbb. **424**, 23ff.: HgCl-Verbb.: von 3-Methyl-thiophen 42, 2-Äthyl- — 43 (Kond. m. Acetylchlorid 43), 2,3- u. 2,4-Dimethyl- — 46, 47, 2-Propyl- — 51, 2-Isoamyl- — 52, 2-Benzyl- — 54, 2,5-Diphenyl- — 55; HgBr-Verb.: v. 2-Methylthiophen 41; HgJ-Verbb.: v. 2-Methyl-thiophen 42, 2-Äthyl- — 45, 2,4-Dimethyl- — 49; HgSCN-Verbb.: v. Thiophen 18, 36, v. 2-Chlor- — 37, 2-Brom- — 38, 2-Jod- — 39, 2 u. 3-Methyl- — 40, 42, 2-Äthyl- — 45, 2,3-, 2,4-, 2,5- u. 3,4-Dimethyl- — 46, 49, 50, 2-Propyl- — 51, 2-Isoamyl- — 53, 2,5-Diphenyl- — 58; 2,2′-Hg-Dithienyle: 5,5′-Dibrom- — 38, 5,5′-Dijod- — 39, 5,5′-Dimethyl- — 40, 2,4,2′,4′-Tetramethyl- — 48, 5,5′-Dipropyl- — 52, 5,5′-Diisoamyl- — 53, 2,2′-Dibenzyl- — 54, 2,5,2′,5′-Tetraphenyl- — 57.

Quecksilberacetat, Einw. a. unges. arom. Kohlenwasserst., Manchot **421**, 316ff., a. Phenoläther 333ff.

R.

Reaktion, Cannizzarosche — des Acetaldehyds dch. verd. Alkali, Hammarsten **421**, 313.

Reduktion, acetylierende — (mit Zn, Acetanhydr. u. Na-Acetat) v. Derivv. d. Galloflavins, d. Phthalids, Herzig **421**, 253ff., 276, 279, 286, 289; desgl. v. Benzilsäure, Herzig-Schleiffer **422**, 327.

Reten, Bildg. aus Pinabietin(säure), Virtanen **424**, 168, 175, 199, 212.

Ringe, arsenhaltige — d. aromat. Reihe, s. Phenarsazin u. Arsanthren.

Digitized by Google

Ring-Bildung: v. o-oxy- unges. bzw. -halogen. Ketonen s. Oxyketone; Bildung u. Sprengung v. O-haltigen Fünf- u. Sechs-ringen, v. Auwers **421**, 108ff.; s. a. (innere Acetessigester-) „Kondensation" u. Stereochemie; spektrochem. Wirkg. d. —, s. Spektroch.
Ringschluß, Richtung des —es bei der Bildg. v. Harnsäuren aus substit. Pseudoharnsäuren, Biltz **423**, 284.

S.

Safrol, Hg-Derivv., Manchot **421**, 316, 318, 320ff., 329.
Salpetrige Säure, Einw. a. 8-Thioharnsäuren, Biltz-Strufe **423**, 201, 205, 207.
Säuren, s. Carbonsäuren.
Säureanhydride, Kond. m. Thiophenen dch. P_2O_5 zu Thienylketonen, Steinkopf-Schubart **424**, 2ff.
Säureanilide, Kond. (dch. $POCl_3$) mit tert. Aminen, Meisenheimer **423**, 79, 80.
Säurechloride, Einw. v. ungesätt., halogenisiert. u. a. — auf Phenoläther, v. Auwers **421**, 1ff., 24, 31, 42, 69, 79, 87ff., Darst. v. Crotonylchlorid 30, Darst. Eig. v. β-Chlorbutter- — 37, desgl. v. β,β-Dimethylacryl- — 41; s. a. Malonsäure; Kond. d. — m. Thiophenen dch. P_2O_5, Steinkopf-Schubart **424**, 2ff.
Spektrochemie: Wirkg. d. Ringschließung, unges. heterocycl. (O-haltige) mono- u. bicycl. Verb., v. Auwers **422**, 133ff., 148 (s. Pyron, Cumalin, Cumarone, Chromene); — d. Benzolderivate, v. Auwers **422**, 160ff.: Halogenverbb. 160ff., Phenole u. Phenoläther 173ff., Amine 186, allg. Vergleich d. Substituenten 186ff.; — mehrkerniger arom. Verbb. u. Konstit. d. Naphthalins, v. Auwers u. Frühling **422**, 192ff., Verbb. m. 2 Benzolkernen in verschied. Verknüpfung 220ff.; Absorpt.-Spektren einig. opt.-akt. Substanzen, Rupe **423**. 324ff.
Spiro-5,5-dihydantoin: 1,7-Dimethyl- —, Biltz-Krzikalla **423**, 279, Methylierung: Tetramethyl- — 281; Tetramethyl- —, s. a. Biltz-Bülow **423**, 173.
Stereochemie, bei Verbb. d. Tropangruppe, Willstätter-Bommer **422**, 18ff.; Unterschied d. Ringschlusses bei Pyrrol- u. Pyrrolidinverbb., Willstätter-Bommer **422**, 25.
Stibinsäuren, Diazosynthese, Schmidt **421**, 176ff., s. Aryl- u. Diarylstibinsäuren.
Stibiobenzol, Schmidt **421**, 221; m, m'-Diamino- — 230.
Stickstoffdioxyd, Einw. a. Olefine (s. d.), „Dinitrüre", Wieland-Blümich **424**, 74, 88ff., a. Dibenzalaceton 79, 90, a. Acetylene („Dinitroäthylene") 100ff.
Stickstofftrioxyd, Einw. a. Olefine (s. d.), „Pseudonitrosite", Wieland-Blümich **424**, 74ff., 88ff., a. Acetylene (s. d.) 102, 113.
Stilben (Diphenyläthylen), Einw. v. N_2O_3, Wieland-Blümich **424**, 80, Pseudonitrosit u. Umsetzgn. dess. 75ff., 81ff. (Bildg. v. α-Nitro- — 76, 83), „Dinitrür" 74, 81, 82, dass. synthet. aus Phenylbromnitromethan 84; Dinitro- — (aus Tolan + N_2O_4) u. Umwandl. 100, 101, 105, 106; α-Nitro-β-methoxy- — 106; m-Methyl- —: Darst., v. Auwers u. Frühling **422**, 221, spektrochem. Eigg. 224.
Styrol, s. Phenyläthylen.
Substituenten, Vergleich d. spektrochem. Wirkg. v. — am Benzolkern, v. Auwers **422**, 186ff.

Digitized by Google

Succinyldiessigsäure (β,β'-Diketokorksäure), -Diäthylester: Synth. [nach Kolbe], Willstätter-Pfannenstiel 422, 4, 11, innere Kond. 4, 13, Einw. v. Aminen, Pyrrolbildg. 14, 23; Eig. d. freien Säure 14.
Synthese, Kolbesche —, s. Succinyldiessigsäure; — v. Pyrroldiessigestern s. Pyrrol; v. Ekgonin s. d.; v. Tropinon s. d.

T.

Terpinen, Konstit. u. Umwandl. des Nitrosits, Wieland-Reindel 424, 92ff., Red. dess. 94, 97.
Tetraanisylmethan, Meisenheimer 423, 164.
Tetracarbonsäuren: arom.: Mellophansäure, Konstit., Bildg., Fleischer 422, 235, 251; Pyromellitsäure 422, 301.
Tetrahydroacenaphthen, Darst., Fleischer-Siefert 422, 303, Kond. m. Dimethyl- u. Diäthylmalonylchlorid 304, 307.
Tetrahydroacenaphthhydrinden: 2-Dimethyl- —, Fleischer-Siefert 422, 306; 2-Diäthyl- — 309.
Tetrahydroacenaphthindandion: 2-Dimethyl- —, Fleischer-Siefert 422, 305; 2-Diäthyl- — 308.
Tetrahydrodiphenyl, Kond. m. Diäthylmalonylchlorid, Fleischer-Siefert 422, 312.
Tetrahydronaphthalin, Kond. m. Dimethyl- u. m. Diäthyl-malonylchlorid, Fleischer-Siefert 422, 287ff., 296ff.
Tetrahydronaphthhydrinden: 2-Dimethyl- —, Fleischer-Siefert 422, 290; 2-Diäthyl- — (α,β- u. β,β-) 300.
Tetrahydronaphthindandion: 2-Dimethyl- —, Fleischer-Siefert 422, 288ff.; 2-Diäthyl- — (α,β- u. β,β-) 297ff.
Tetrahydrophenylhydrinden, 2-Diäthyl- —, Fleischer-Siefert 422, 316.
Tetrahydrophenylindandion, 2-Diäthyl- —, Fleischer-Siefert 422, 312ff.
Tetraphenylmethan: Tetramethoxyverb. (Tetraanisylmethan), Meisenheimer 423, 164.
Theobromin, Alkylierung des Ag-Salzes mit Halogenalkylen, Biltz-Max 423, 318ff., 1-Äthyl- und 1-n-Propyl- — 320, 1-n-Butyl- — 322.
Thianthren: Darst. v. — u. Dimethyl- —, Fleischer 422, 267, 271; Kond. v. — m. Diäthylmalonylchlorid: — -diäthylindandion (u. Disulfon) 265ff.; — -diäthylhydrinden (u. Disulfon) 271.
Thienylketone (Thienone), Darst. aus Thiophenen u. Säurechlorid od. Anhydrid + P_2O_5, Steinkopf-Schubart 424, 1ff.: 2-Propiothienon u. Derivv. 8, 9, 2-Butyro- — 10, 11, 2-Isovalero- — 11ff., 5-Methyl-2-aceto- — 15, 16, 5-Propyl-2-aceto- — 17, 2,5-Dimethyl-3-aceto- — 18, Phenyl-2-thienylketon 19; Redukt. d. — zu Thiophenhomologen, 7, 20ff.; 5-Äthyl-2-aceto-thienon 43, 44.
Thiohamsäure (8-), Bildg. alkylierter —en, Biltz-Strufe 423, 200ff., Einw. v. HNO_2, Entschwefelung 201, 9-Methyl- — u. Umwandl. in d. Isoxanthin 205, 9-Äthyl- — u. Umwandl. 215, 1,9-Dimethyl- — 217, 1-Methyl-9-äthyl- — 219, 1,3,9-Trimethyl- — 222, 1,3-Dimethyl-9-äthyl- — 224, 9-Phenyl- — 225.
Thioharnstoff, Mol.-Verb. v. — u. v. Methyl- — mit Alloxan, Biltz 423, 293, 294.
Thiophen, Darst. v. Ketonen des — (s. Thienylketone) dch. Kond. v. —en mit Säurechloriden u. -Anhydriden dch. P_2O_5, Steinkopf-Schubart 424, 1ff., Unterschied von Benzolkohlenwasserst. 4, Nachw. v. —en in Benzolhomologen 5, 6, 16; Bildg. homol. — dch. Red. v.

Digitized by Google

Thienylketonen 7: 2-Äthyl- — 20, 2-Propyl- u. 2-Isoamyl- — 21, 2-Methyl-5-äthyl- —, Phenyl-2-thienylmethan 22, o-Tolyl-2-thienylmethan **23**; — -Hg-Verbb. (s. b. Quecksilber) **424**, 23ff., Verh. d. verschieden substit. — -Homologen bei d. Mercurierung 25; Chlorierung u. Bromierung v. — mit Aceto-chlor- bzw. -bromamid, Steinkopf-Otto **424**, 61ff.: 2-Chlor-, 2-Brom-, 2,5-Dichlor- u. 2,5-Dibrom- — 68—70; aromat. Charakter, Konstit. des — 64ff.

Thiopseudoharnsäure (8-): Darst. d. 9-Methyl- —, Biltz-Strufe **423**, 201, 203, Umwandl. ders. 201, 205, 9-Äthyl- — 214, 1,9-Dimethyl- — 216, 1-Methyl-9-äthyl- — 218, 1,3,9-Trimethyl- — 221, 1,3-Dimethyl-9-äthyl- — 224.

Tolan, Einw. v. NO_2 (Dinitrostilbene), Wieland-Blümich **424**, 100, 105, Dinitro- — 105.

Triaminotriphenylmethane (Krystallviolett-leukobasen): 4,4',4''- Tetramethyldipropyl- —, Meisenheimer **423**, 101; Tetramethyldiäthyl- (Jodmethylat 109) u. Dimethyldiäthyldipropyl- — 102; 5''-Methyl-4,4''-tetramethyl-4'-diäthyl- — 103; Vers. d. Darst. opt.-akt. — 105ff.

Triarylstibine, Schmidt **421**, 234ff.; Triphenyl-stibin u. Tri-m-amino- — · — 242.

Tricarbonsäuren: aromat.: Trimellitsäure, Bildg., Eig., Fleischer **422**, 245.

Triphenarsazin-amin, Wieland-Rheinkober **423**, 15.

Triphenarsazin-chlorid, Wieland-Rheinkober **423**, 14.

Triphenylisoxazol, Wieland-Blümich **424**, 85.

Triphenylmethan, — -Leukobasen s. Di- u. Triamino- —; Vers. z Darst. opt.-akt. — -leukobasen, Meisenheimer **423**, 105ff.

Tropan, Stereochemie d. — -gruppe, Willstätter-Bommer **422**, 18ff.

Tropinon, vollst. Synth., Willstätter-Bommer **422**, 15ff., 30, Stereochem. 18ff., — -carbonsäureester 17, 30.

U.

Ungesättigte Verbindungen, s. Olefine u. Acetylene.

Unterchlorigsäure-Ester v. Harnsäureglykolen, Biltz **423**, 138, 157, 258, 274.

Uramil: Einw. v. Senfölen auf —e (Bildg. v. 9-Alkyl-8-thioharnsäuren), Biltz-Strufe **423**, 201 usw., Einw. v. Methylisocyanat 220; 7-Methyl- — u. Umwandl. in 7-Methylharnsäure, Biltz-Marwitzky-Heyn **423**, 127; 7-Äthyl- — u. Umw. in 7-Äthylharnsäure **423**, 147, 149; 1,3,7,7-Tetramethyl- —, Bildg., Biltz-Zellner **423**, 297, 298, Salze 299.

Ureide, s. Oxalursäure, Methyloxalursäure, Parabansäure.

V.

Verdrängung v. Alkylen aus Dialkylanilinen bei Nitrierung u. bei Einw. v. Carbonsäurederivaten, Meisenheimer **423**, 78ff., 82ff.

X.

Xylenol (sym. m-), Einw. v. Halogeniden halogenis. u. a. Säuren a- — -äther, Bldg. v. Cumaranonen, v. Auwers **421**, 60, 65, 69, 74, 79, 97, 101; Methyläther-p-bromverb. 72.

Digitized by Google

Xylenylketone (sym. m-), v. Auwers **421**, 60ff.: o-Isobutyro-xylenol u. Br-Substit.-prodd., Bildg. v. Cumarananonen 60 bis 64, 69, 74, Derivv. 75ff.; desgl. o-Butyro-xylenol 65—68, 79, Derivv., Bromverbb. 81ff.

Z.

Zimtsäure, Darst. v. o-Chlor- —, v. Auwers **422**, 163, spektr. Eig. 166.

Autorenregister.

A.

Aschan (Ossian), Vorkommen und Reindarstellung der Pinabietinsäure **424**, 117.
— u. Ekholm (K. E.), Molekulargewicht sowie das Drehungsvermögen der Pinabietinsäure **424**, 133.
v. Auwers (K.), Untersuchungen über die Ringbildung.
I. — u. Lämmerhirt (Elisabeth), Ungesättigte Ketone und Chromanone aus p-Kresol **421**, 1.
II. — u. Schütte (H.), Cumaranone aus sym. m-Xylenol **421**, 59
III. — u. Döll (R.), Über Chromanone und Cumaranone aus sym. m-Xylenol, nebst Versuchen über die Ringbildung aus ungesättigten Ketonen **421**, 86.
IV. —, Über Bildung und Sprengung von sauerstoffhaltigen Fünf- und Sechsringen **421**, 108.
—, Über die spektrochemische Wirkung der Ringschließung. (Zweite Mitteilung: Ungesättigte heterocyclische Verbindungen) **422**, 133.
—, Weitere Beiträge zur Spektrochemie der Benzolderivate **422**, 160.
— u. Frühling (Adelheid), Über die Spektrochemie mehrkerniger, aromatischer Verbindungen und die Konstitution des Naphthalins **422**, 192.

B.

Bamberger (Eugen), Arylhydroxylamine und Arylazide, eine Parallele **424**, 233.
—, Das Verhalten der Arylhydroxylamine gegen Halogenwasserstoffsäuren **424**, 297.
Behrend (Robert) und Härtel (Gustav), Über die Konstitution der Methyloxalursäure **422**, 74.
Biltz (Heinrich), Zur Einführung in die folgenden Abhandlungen **423**, 119.
—, Marwitzky (Karl) u. Heyn (Myron), 7-Methylharnsäure und ihre Abkömmlinge **423**, 122.
—, — u. —, 7-Äthylharnsäure und ihre Abkömmlinge **423**, 147.
— u. Bülow (Hans), Abkömmlinge der 7, 9-Dimethylharnsäure **423**, 159.
— u. Krzikalla (Hans), Abkömmlinge der 1, 7, 9-Trimethylharnsäure **423**, 177.
— u. Heyn (Myron), Präparative Herstellung von 1, 3-Dimethylpseudoharnsäure und 1, 3-Dimethylharnsäure **423**, 185.
— u. Zellner (Gertrud), Methylierung von 7-Methylpseudoharnsäure und 7-Äthylpseudoharnsäure **423**, 192.
— u. Strufe (Karl), zum Teile auch von Topp (Ernst), Heyn (Myron) u. Robl (Rudolf), 8-Thioharnsäuren und Isoxanthine mit Alkylen in Stellung 9 **423**, 200.

Digitized by Google

Biltz (Heinrich) u. **Strufe** (Karl), Abkömmlinge der 1,9-Dimethylharnsäure **423**, 227.
— u. —, Abkömmlinge der 1-Methyl-9-äthylharnsäure **423**, 237.
— u. —, Abkömmlinge der 1,3,9-Trimethylharnsäure **423**, 242.
— u. **Krzikalla** (Hans), 3,9-Dimethylharnsäure und ihre Abkömmlinge **423**, 255.
—, Über die Einwirkung von Harnstoff und substituierten Harnstoffen auf Alloxan und seine Methylderivate **423**, 282.
— u. **Max** (Fritz), 1,3-Diäthylhydantoin **423**, 295.
— u. **Zellner** (Gertrud), 1,3,7,7-Tetramethyluramil **423**, 297.
— u. **Max** (Fritz), Notiz über Methylammoniumjodid **423**, 300.
— u. —, Abkömmlinge der Alloxansäure **423**, 301.
— u. —, Alkylierung des Theobromins **423**, 318.
Blümich (Ewald) u. **Wieland**, vgl. bei **Wieland** u. **Blümich**.
Bommer (Max) u. **Willstätter**, vgl. bei **Willstätter** u. **Bommer**.
von **Budkewicz** (Eugen), **Meisenheimer, Kananow** u. **Neresheimer**, vgl. bei **Meisenheimer, v. Budkewicz, Kananow** u. **Neresheimer**.
Bülow (Hans) u. **Biltz**, vgl. bei **Biltz** und **Bülow**.

D.

Döll (R.) u. v. **Auwers**, vgl. bei v. **Auwers** u. **Döll**.

E.

Ekholm (K. E.) u. **Aschan**, vgl. bei **Aschan** u. **Ekholm**.
Erbe (Rudolf) u. **Wislicenus**, vgl. bei **Wislicenus** u. **Erbe**.

F.

Fleischer (Karl), Synthese von Indandionen. (Siebente Abhandlung) **422**, 231.
Fleischer (Karl) u. **Stemmer** (Johann), Über Indandionderivate des Thianthrens. (Achte Abhandlung) **422**, 265.
— u. **Siefert** (Fritz), Über die Einwirkung substituierter Malonsäurechloride auf partiell hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe. (Neunte Abhandlung) **422**, 272.
— u. —, Über pericyclische Derivate des Acenaphthens. (Zehnte Abhandlung) **422**, 317.
Frühling (Adelheid) u. v. **Auwers**, vgl. bei v. **Auwers** u. **Frühling**.

H.

Hammarsten (Harald), Aldolkondensation und Harzbildung bei Einwirkung von verdünnten Alkalien auf Acetaldehyd **421**, 293.
Härtel (Gustav) u. **Behrend**, vgl. bei **Behrend** u. **Härtel**.
Herzig (J.), Über Galloflavin **421**, 247.
—, Über einige Phthalidderivate **421**, 283.
— u. **Schleiffer** (Marianne), Über Benzilsäure **422**, 326.
Heyn (Myron), **Biltz** u. **Marwitzky**, vgl. bei **Biltz, Marwitzky** und **Heyn**.

K.

Kalb (Ludwig), Über Arsanthren (Diphenylendiarsin) **423**, 39.
Kananow (Georg), **Meisenheimer, v. Budkewicz** u. **Neresheimer**, vgl. bei **Meisenheimer, v. Budkewicz, Kananow** u. **Neresheimer**.
Krzikalla (Hans) u. **Biltz**, vgl. bei **Biltz** u. **Krzikalla**.

L.

Lämmerhirt (Elisabeth) u. v. **Auwers**, vgl. bei v. **Auwers** u. **Lämmerhirt**.

Digitized by Google

M.

Manchot (W.), Die Quecksilberderivate von Körpern mit mehrfacher Bindung. (Vierte Mitteilung) **421**, 316.

—, Die Mercurierung von Phenoläthern. (Fünfte Mitteilung über Mercurierungsvorgänge) **421**, 331.

Marwitzky (Karl), Biltz u. Heyn, vgl. bei Biltz, Marwitzky u. Heyn.

Max (Fritz) u. Biltz, vgl. bei Biltz u. Max.

Meisenheimer (Jakob), Untersuchungen in der Di- und Triphenylmethanreihe.

I. —, v. Budkewicz (Eugen) u. Kananow (Georg), Über p-Alkylaminobenzophenone **423**, 75.

II. —, v. Budkewicz (Eugen), Kananow (Georg) u. Neresheimer (Julius), Über unsymmetrische Leukobasen der Malachitgrün- und Krystallviolettreihe **423**, 95.

N.

Neresheimer (Julius), Meisenheimer, v. Budkewicz u. Kananow, vgl. bei Meisenheimer, v. Budkewicz, Kananow u. Neresheimer.

O.

Otto (Annemarie) u. Steinkopf, vgl. bei Steinkopf u. Otto.

P.

Pfannenstiel (Adolf) u. Willstätter, vgl. bei Willstätter u. Pfannenstiel.

R.

Reindel (Fritz) u. Wieland, vgl. bei Wieland u. Reindel.

Rheinheimer (Wilhelm) u. Wieland, vgl. bei Wieland und Rheinheimer.

Rupe (H.), Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen. XIII. Die Absorptionsspektren einiger optisch-aktiver Körper. Von Krethlow (Alfred) u. Langbein (Karl) **423**, 324.

S.

Schleiffer (Marianne) u. Herzig, vgl. bei Herzig u. Schleiffer.

Schleußner (C. A.) u. Voswinckel (H.), Über die Synthese der γ-Coccinsäure und Versuch zur Synthese der Cochenillesäure **422**, 111.

Schmidt (Hans), Die Diazosynthese aromatischer Arsinsäuren und ihre theoretische Deutung im Zusammenhang mit ähnlichen Reaktionen. Ein arsenhaltiges Nebenprodukt **421**, 159.

—, Über aromatische Antimonverbinudngen **421**, 174.

v. Schrötter (Robert) u. Wislicenus, vgl. bei Wislicenus u. v. Schrötter.

Schubart (Ilse) u. Steinkopf, vgl. bei Steinkopf u. Schubart.

Schütte (H.) u. v. Auwers, vgl. bei v. Auwers u. Schütte.

Siefert (Fritz) u. Fleischer, vgl. bei Fleischer u. Siefert.

Steinkopf (Wilhelm), Studien in der Thiophenreihe.

— u. Schubart (Ilse), Über Darstellung und Reduktion von Thienylketonen **424**, 1.

—, Über Thiophen-Quecksilberverbindungen **424**, 23.

— u. Otto (Annemarie), Über die Chlorierung und Bromierung von Thiophen mit Acetchlor- bzw. -bromamid **424**, 61.

Stemmer (Johann) u. Fleischer, vgl. bei Fleischer u. Stemmer.

Strufe (Karl) u. Biltz, vgl. bei Biltz und Strufe.

Digitized by Google

V.

Virtanen (Artturi J.), Die Konstitution der Pinabietinsäure **424**, 150.
Voswinckel (H.), u. Schleußner, vgl. bei Schleußner u. Voswinckel.

W.

Wieland (Heinrich) u. Rheinheimer (Wilhelm), Über ringförmige Arsenverbindungen der aromatischen Reihe **423**, 1.
—, Über Additionsreaktionen mit nitrosen Gasen **424**, 71.
I. — u. Blümich (Ewald), Die Anlagerung von N_2O_3 und N_2O_4 an ungesättigte Verbindungen **424**, 75.
II. — u. Reindel (Fritz), Über das Nitrosit des Terpinens **424**, 92.
III. — u. Blümich (Ewald), Über die Anlagerung der höheren Stickstoffoxyde an die dreifache Kohlenstoffbindung **424**, 100.
IV. Wieland (Heinrich), Zur Konstitution der Furoxane (Glyoximperoxyde) **424**, 107.
Willstätter (Richard) und Pfannenstiel (Adolf), Über Succinyldiessigsäureester **422**, 1.
— u. Bommer (Max), Eine vollständige Synthese von r-Ekgonin und von Tropinon **422**, 15.
— u. —, Darstellung von Formaldehyd aus Äthylen **422**, 36.
—, Über Peroxydase. (Zweite Abhandlung) **422**, 47.
Wislicenus (Wilhelm) u. Erbe (Rudolf), Über die Isomerie der Formylphenylessigester. Fünfte Abhandlung: Über Anilid und Piperidid der Formylphenylessigsäure **421**, 119.
— u. v. Schrötter (Robert), Alkylierung des Formylphenylessigesters **424**, 215.

Z.

Zellner (Gertrud) u. Biltz, vgl. Biltz u. Zellner.

Digitized by Google

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google